

كلية التربية النوعية
قسم الإقتصاد المنزلى

محاضرات فى

الكيمياء العضـــــــــوية

لطالبات الصف الأول

إعـــــداد

الأستاذ الدكتور

صلاح مصطفى محمود سعد

أستاذ الكيمياء ووكيل كلية الزراعة

لشئون التعليم والطلاب – جامعة بنها

٢٠٠٨/٢٠٠٧

أساسيات الكيمياء العضوية

الشقوق والمجموعات الفعالة:

يمكن تعريف الشق على أنه مجموعة من الذرات متصلة مع بعضها ولها تكافؤ أو أكثر حر وغالبا ما ينتقل هذا الشق من مركب إلى مركب دون حدوث تغير له. ففى حالة تفاعل الكحول مع حامض الهيدروبروميك فإن مجموعة OH- هى التى تستبدل بواسطة البروم

$$\underset{\displaystyle OH}{CH_3\text{-}\overset{}{CH}\text{-}CH_3} + HBr \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3}$$

أ ما الشق $CH_3\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}CH_3$ (شق الأيزوبروبايل) فلم يحدث له تغير. لا توجد الشقوق عادة على حالة إنفراد وسنشير فيما يلى إلى بعض الشقوق الألكيلية Alkyl مثل شق الميثايل CH_3- والإيثايل $CH_3\text{-}CH_2$- وعادة ما يرمز لتلك الشقوق بالرمز R.

أما المجموعات الفعالة فهى المجموعة التى يحدث غالبا عن طريقها التفاعل. ففى حالة الكحولات فإن مجموعة الأيدروكسيل OH- هى المجموعة الفعالة. وفى حالة الأحماض العضوية مجموعة الكربوكسيل COOH- وفى حالة الألدهيدات والكيتونات مجموعة الكربونيل $>C=O$ والمركبات المختلفة التى لها نفس المجموعة الفعالة يكون لها خواص كيميائية متشابهة. فالكحولات مثلا تحتوى على مجموعة الأيدروكسيل فيكون لها خواص كيميائية متشابهة مع إختلاف فى سرعة التفاعل كما سنرى فى باب الكحولات وكذلك الألدهيدات والكيتونات لهما نفس المجموعة الفعالة (الكربونيل) لذا يتشابهان فى الخواص الكيميائية لحد ما.

بعض مجاميع الألكيل الشائعة **Alkyl radicals** ويرمز لتلك المجموعات بالرمز العام **R:**

$-CH_3$	Methyl (Me)
$-CH_2\text{-}CH_3$	Ethyl (Et)
$-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	n. Propyl (n. Pr.)
$CH_3\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}CH_3$	Iso-propyl (iso. Pr.)
$-CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2\text{-}CH_3)$	n. Butyl (n. Bu.)
$-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}\text{-}CH_2.CH_3$	sec. Butyl (see Bu.)

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$ ter. Buryl (ter. Bu.)

Cyclohexyl

$H_2C=CH-$ Vinyl

$H_2C=CH-CH_2-$ Allyl

$HC\equiv C-$ Ethynyl

C_6H_5- Phenyl (Ph.)

$C_6H_5-CH_2-$ Benzyl

المجاميع الفعالة فى المركبات العضوية Functional groups

إسم المجموعة	الرمز الكيميائى	نوع المركب
Bromo	-Br	بروميد
Chloro	-Cl	كلوريد
Hydroxy	-OH	كحولات وفينولات
Ether	-O-	الإثيرات
Peroxy	-O-O-	بيروكسيدات
Mercapte (thiol)	-SH	الكحولات الكبريتية
Amino	$-NH_2$	الأمينات
Methoxy	$-OCH_3$	إثيرات الميثايل
Ethoxy	$-OC_2H_5$	إثيرات الإيثايل
Alkoxy	-OR	إثير
Keto	$>C=O$	الكيتونات
Aldehyde	-CHO	الألدهيدات
Carbonyl	$>C=O$	الألدهيدات والكيتونات
Imino	$>C=NH$	الأيمينات
Azo	-N=N-	مركبات الأزو
Nitroso	-N=O	مركبات النيتروز
Azoxy	$-N=\overset{+}{N}-O^{-}$	مركبات الأزوكسى
Nitro	$-\overset{+}{N}(\rightarrow O)=O$	نترو
Formyl	$-C(H)=O$	الألدهيدات
Carboxyl	$-C(OH)=O$	كربوكسيل
Cyano (Nitrile)	$-C\equiv N$	السيانيد
Amide	$-C(=O)-N(H)-H$	الأميدات
Ester (alkoxy carbonyl)	$-C(=O)-O-R$	الإسترات

والمجموعات الفعالة هى المجموعات التى يتم عن طريقها عادة التفاعل فى الجزىء.

التوزيع الإلكترونى لذرة الكربون:

تعتبر الكيمياء العضوية كيمياء مركبات الكربون وذلك لإشتراك الكربون فى تكوين جميع المركبات العضوية وذلك بجانب عناصر أخرى أهمها الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والكبريت والفوسفور وغيرها. لهذا فمن المنطقى أن نعرف التوزيع الإلكترونى لذرة الكربون.

كما هو معروف فإن ذرة الكربون تحتوى على ٦ إلكترونات تتوزع كما يلى فى الحالة الخاملة ground state

$$1S^2 \quad 2S^2 \quad 2p^1_x \quad 2p^1_y$$

ويختلف التوزيع الإلكترونى فى الحالة النشطة أو المثارة excited state حيث ينتقل إلكترون من مستوى طاقة منخفض 2s إلى مستوى طاقة أعلى 2p - الطاقة اللازمة لهذا الإنتقال حوالى ٩٠-١٠٠ كيلو كالورى يتم الحصول عليها من الطاقة المنبعثة عند تكوين الروابط الكيميائية ويكون التوزيع الإلكترونى فى الحالة النشطة كما يلى:

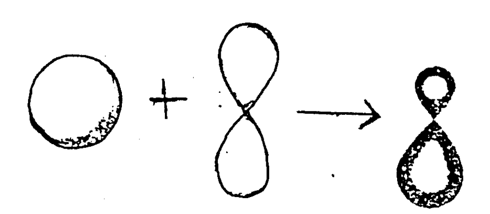
$$1S^2 \quad 2S^2 \quad 2p^1_x \quad 2p^1_y \quad 2p^1_z$$

ونظرا لأن عدد الإلكترونات الغير مزدوجة unpaired electrons يمثل تكافؤ العنصر فالكربون رباعى التكافؤ لوجود ٤ إلكترونات غير مزدوجة فى الحالة النشطة.

التهجين فى ذرة الكربون Hybridization:

بناء على التركيب الإلكترونى السابق لذرة الكربون فى الحالة النشطة فمن المتوقع أن الكربون عندما يرتبط بأربعة ذرات هيدروجين لتكوين الميثان CH_4 أن تكون الروابط الأربعة بين ذرة الكربون والهيدروجين غير متساوية فى الطاقة وطول الرابطة وذلك لوجود إلكترونات التكافؤ فى مدارين مختلفين 2s & 2p - إلا أن هذا مخالفا للواقع إذ وجد أن جميع الروابط فى الميثان متساوية فى الطاقة والطول وهذا يعنى أنه عند تكوين الميثان وكذلك الهيدروكربونات المشبعة الأخرى قد يحدث تغير ما فى مستوى طاقة إلكترونات التكافؤ الأربعة فى ذرة الكربون حيث أصبحت فى مستوى طاقة واحد والسبيل إلى ذلك هو التهجين Hybridization بين مدارات الكربون الأربعة المحتوية على إلكترونات التكافؤ الغير مزدوجة وتكوين أربعة مدارات مهجنة hybridized orbitals متساوية تماما ويسمى كل منها $3p^3$ (لتكونه من p & s بنسبة ١ : ٣ على التوالى).

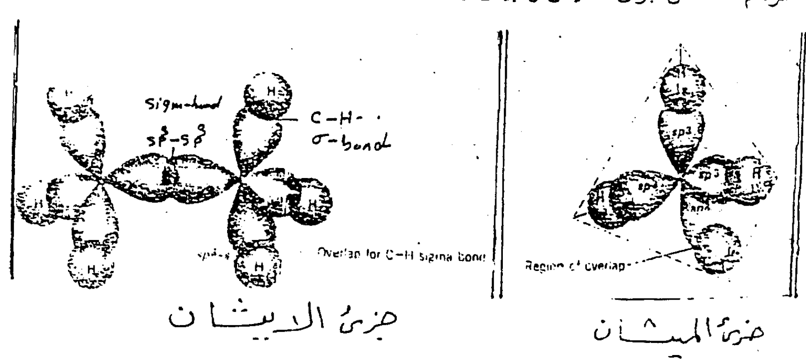
energy level	ground state		excited state		hybridized orbitals (sp^3)	
	1 1	2p	1 1 1	2p	1 1 1 1	sp^3
E	1⇂	$2s^2$	1	$2s^1$		
	1⇂	$1s^2$	1⇂	$1s^2$	1⇂	$1s^2$



$$2s + 2p \longrightarrow sp^3$$

وفي حالة الميثان ترتبط ذرات الهيدروجين الأربعة بهذه المدارات المهجنة sp^3 مكونة أربعة روابط سيجما حيث تتجه التكافؤات نحو قمة هرم رباعى متساوى الأضلاع وتكون الزاوية بين هذه الروابط ١٠٩,٢٨°.

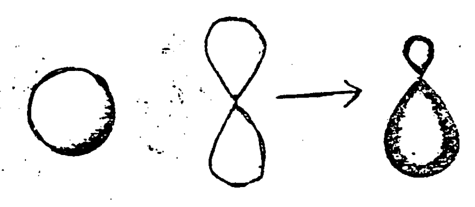
أما فى حالة جزىء الإيثان فإن ثلاثة مدارات مهجنة sp^3 من كل ذرة كربون ترتبط بثلاثة ذرات هيدروجين بروابط سيجما بينما المدار المهجن sp^3 الرابع من كل ذرة كربون يرتبط مع مثيله من ذرة الكربون الأخرى مكونا رابطة سيجما أيضا بين ذرتى الكربون وتكون الزاوية بين الروابط حوالى ١٠٩,٢٨°. يلاحظ أنه عند إرتباط ذرتى كربون برابطة فردية يكن لذرتى الكربون حرية الدوران free rotation حول المحور المكون للرابطة. ويتضح من الرسم شكلا من جزىء الميثان والإيثان وكذلك حرية الدوران حول الرابطة الفردية.



جزئ الايثان — جزئ الميثان

أما فى حالة تكوين الإيثيلين $CH_2=CH_2$ فإنه يحدث تهجين بيـن المـدار 2s ومداريـن 2p لتكوين ثلاثة مدارات مهجنة sp^2 ويبقى مدار من 2p بدون تهجيـن ذو مسـتوى أعلـى فـى الطاقة ومتعامد على مستوى المدارات.

energy level E	ground state		excited state		hybridized orbitals (sp^2)	
	↑ ↑	2p	↑ ↑ ↑	2p	↑	2p
					↑ ↑ ↑	sp^2
	↑↓	2s	↑	2s		
	↑↓	1s	↑↓	1s	↑↓	1s

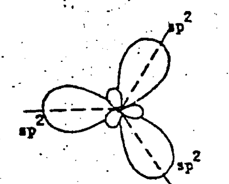


$$2s + 2p \longrightarrow sp^2$$

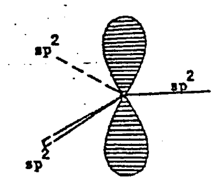
يلاحظ أنـه فـى الإثيلين يرتبـط مداريـن مهجنيـن sp^2 مـن كــل ذرة كربـون بذرتـى هيدروجين بروابط سيجما كما يرتبط المدار المهجن مـن كل ذرة كربـون مـع الآخـر مـن ذرة الكربون الأخرى مكونا رابطة سيجما بين ذرتى الكربـون – بينمـا تتكـون رابطـة بـاى π بيـن ذرتى الكربون نتيجـة التداخـل جنبـا لجنـب lateral overlap للمـدار 2p الغير مشـترك فـى التهجين مع مثيله من ذرة الكربون الأخرى. يلاحظ أن الزاوية بين المـدارات المهجنـة الثلاثـة ١٢٠° وتترتب فى شكل trigonal وفى مستوى واحد أو مسـطح coplanar – يلاحـظ أيضـا حدوث إعاقة للدوران حول الرابطـة الزوجيـة بيـن ذرتـى الكربـون، يتضـح مـن الرسـم شـكل جزىء الإثيلين وكيفية تكوينه.

tail head

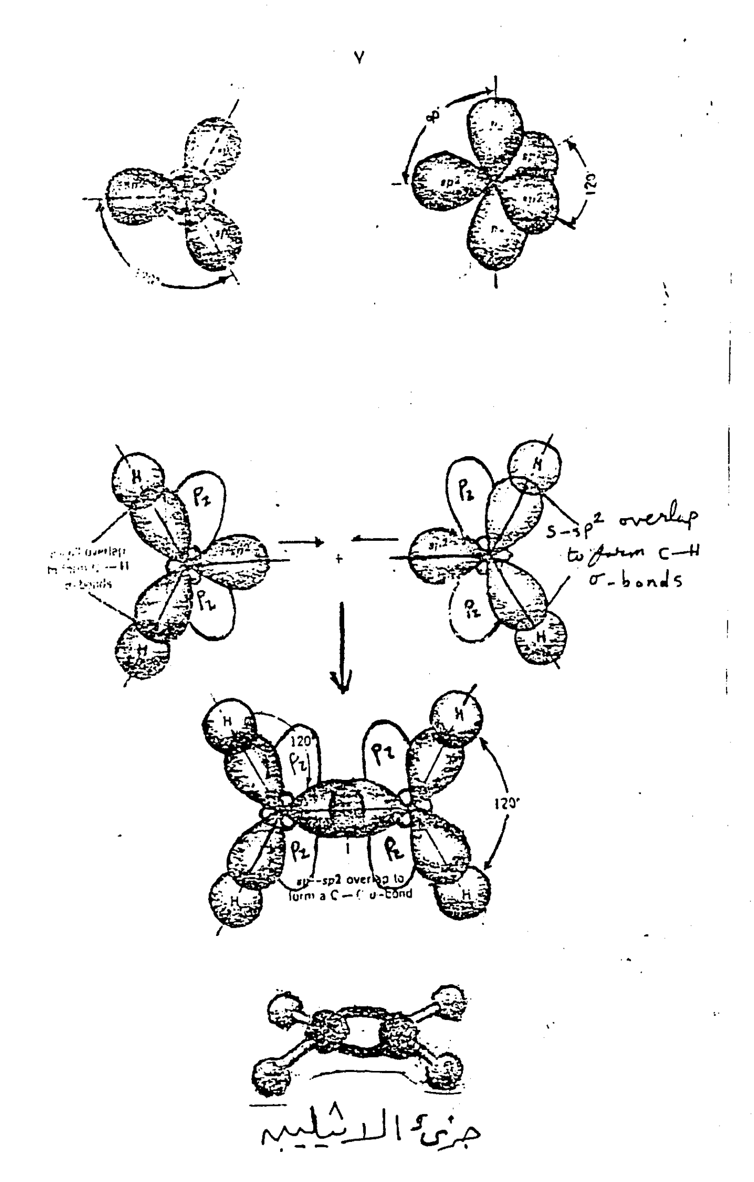
an sp^2 orbital (concentrated in one direction)



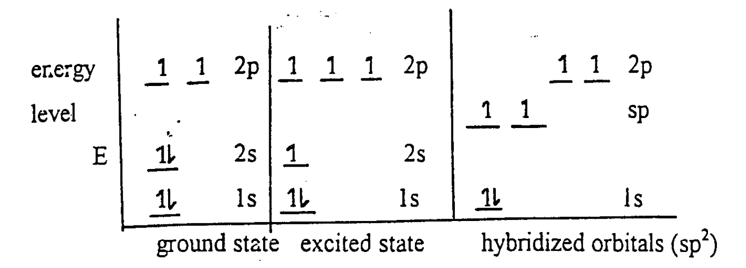
3 planar sp^2 orbitals axes making angles of 120° with each other

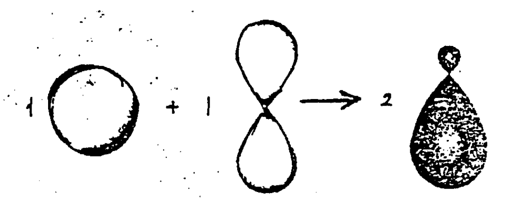


p orbital perpendicular to the axes of the sp^2 hybrid orbitals



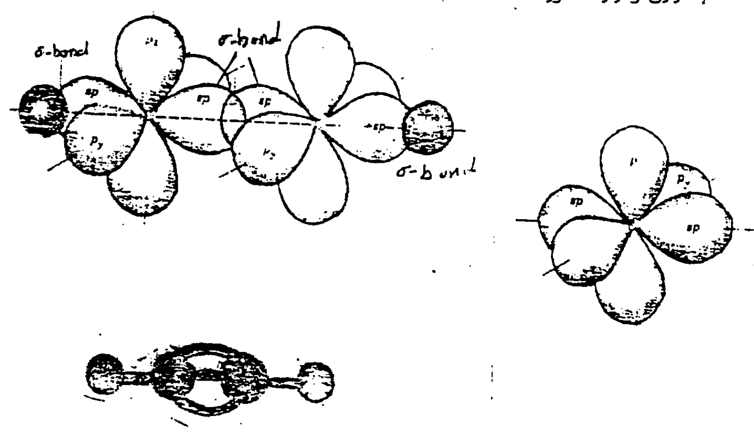
أما فى حالة الإستيلين CH≡CH فإنه يحدث تهجين بين المدار 2s ومدار واحد من 2p ليكون على كل ذرة كربون مدارين مهجنين hybridized orbitals كل منها عبارة عن sp ويتبقى مدارين من 2p على كل ذرة كربون بدون تهجين متعامدين معا ومع مستوى المدارين المهجنين sp يلاحظ أنه فى الإستيلين يرتبط مدار مهجن sp من كل ذرة كربون بذرة





$2s + 2p \longrightarrow sp$

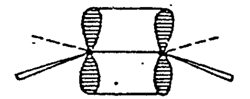
هيدروجين لتكوين رابطة سيجما بينما يرتبط المدار الثانى المهجن sp من كل ذرة كربون مع مثيله من ذرة الكربون الأخرى مكونا رابطة سيجما بين ذرتى الكربون – بينما يحدث تداخل جنبا لجنب lateral overlap بين المدارين الغير مهجنين 2p لذرة كربون مع مثيليهما على ذرة الكربون الأخرى وتتكون رابطتين باى π – يلاحظ أن الذرات الأربعة المكونة للإستيلين تترتب فى شكل خطى أو مستقيم linear بزاوية ١٨٠° ويتضح من الرسم شكل جزىء الإستيلين وكيفية تكوينه.

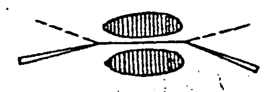


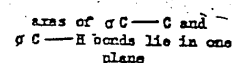
جزئ الاستيلين

Lateral overlap of the p orbitals

π-cloud

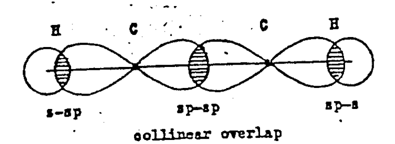






axes of σ C—C and σ C—H bonds lie in one plane

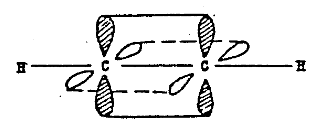
side-view of the planar ethylene molecule "2 lobes of π-cloud above and below the plane of the molecule"



collinear overlap

H —σ— C —σ— C —σ— H

collinear axes of C—C and C—H σ-bonds linear molecule, HCC bond angle = 180°



Lateral overlap of p orbitals

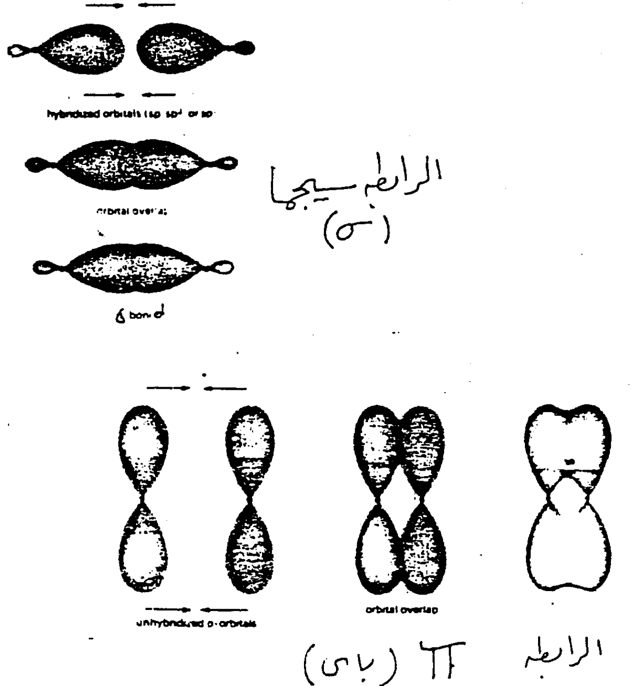
بالمقارنة بين طول الرابطة بين ذرتى الكربون فى حالة ما إذا كانت فردية أو ثنائية (زوجية) أو ثلاثية وجد أن الرابطة الثلاثية (١,٢٠٥ أنجستروم) أقصر من الرابطة الثنائية (١,٣٤ أنجستروم) والرابطة الفردية (١,٥٤ أنجستروم) وينتج عن ذلك إقتراب ذرتى الهيدروجين المرتبطتين بذرتى الكربون حيث يسبب الخصية الحامضية الخفيفة للإستيلين - ويمكن ايضاح ذلك بطريقة أخرى وهو أن التهجين فى الأستيلين sp وفى الإيثيلين sp^2 وفى الإيثان sp^3 ويلاحظ أن نسبة s فى الهجن الثلاثة هى ٥٠٪، ٣٣٪، ٢٥٪ على التوالى - ونظرا لأن الإلكترون فى المدار s يكون أكثر قربا للنواة عنه فى المدار p لذلك فإن إلكترونى الرابطة بين الكربون والهيدروجين فى حالة الإستيلين يكونا أكثر إنجذابا ناحية الكربون وبالتالى يسهل خروج بروتون الهيدروجين لذلك فإن بعض الكاتيونات مثل الفضة والنحاسوز والصوديوم تحل محل بروتون الهيدروجين وتتكون الأستيليدات بينما لا يحدث ذلك مع الإيثان أو الإتيلين.

$$RC\equiv CH + AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow RC\equiv CAg + NH_4NO_3 + H_2O$$

الروابط سيجما وباى Sigma and pi bonds:

سبق أن درسنا أنواع الروابط الكيميائية المختلفة مثل الأيونية Ionic والتساهمية Covalent والتناسقية Coordinate ورابطة المعدن Metalic وغيرها من الروابط مثل الرابطة الهيدروجينية ورابطة فاندرفالز – ونظرا لأن معظم الروابط الكيميائية فى المركبات العضوية بين الكربون والكربون أو بين الكربون والهيدروجين وغيره من العناصر المكونة للمادة العضوية تكون رابطة تساهمية حيث تتكون الرابطة بين إلكترونين ناتجين من مساهمة كل ذرة بإلكترون أو بمعنى آخر تتكون من مدار Orbital به إلكترون واحد من ذرة مع مدار به إلكترون واحد من ذرة أخرى فإذا كان هذا التداخل رأسا لرأس head to head أى على طول المحور بين مدار y أو s به إلكترون واحد مع مدار أخر s أو p به إلكترون واحد أيضا من ذرة أخرى أو بين مدار مهجن sp^3 أو sp^2 أو sp به إلكترون واحد مع المدارات الأخرى تتكون الرابطة سيجما.

أما إذا كان هذا التداخل جنبا لجنب lateral overlap بين مدار p به إلكترون ومدار p من ذرة أخرى به إلكترون واحد تتكون الرابطة باى π والشكل التالى يوضح الراوبط سيجما وباى.



تأثير التركيب على خواص ونشاط المركبات العضوية:

Effect of structure on reactivity:

خواص وفاعلية المركب العضوى ما هى إلا محصلة تركيبه الكيميائى. وفيما يلى سندرس بإختصار تأثير التركيب على فاعلية المركبات العضوية:

١ - سالبية العناصر (الكهروسالبية) Electronegativity:

تعرف سالبية العنصر بأنها قدرته على جذب الإلكترونات أو قدرته على جذب إلكترونى الرابطة بينه وبين عنصر أخر - وتزداد السالبية كلما إتجهنا ناحية اليسار وإلى أعلى فى الجدول الدورى للعناصر حيث أن الفلور أكثر العناصر سالبية بينما السيزيوم أكثرها إيجابية وستقتصر دراستنا هنا على تأثير هذه الخاصة على المركبات العضوية وفيما يلى ترتيب أهم العناصر التى تشترك فى تركيب المركب العضوى ترتيبا تنازليا من حيث السالبية:

$$F > O > N > Cl > Br > S > I > C > P > H > Mg$$

فى حالة الجزيئات المكونة من ذرتين متشابهتين (عنصر واحد) مرتبطتين برابطة تساهمية Covalent فإن قدرة كل ذرة على جذب إلكترونى الرابطة (السالبية) مساو لقدرة الأخرى وبذلك تكون السالبية الإلكترونية متماثلة بين الذرتين ويكون الجزىء غير قطبى وتسمى الرابطة غير قطبية non-polar ومثال ذلك.

H ˣ·H	:C̈l ˣ· C̈l :	H_3C ˣ· CH_3
الهيدروجين	الكلور	الإيثان

ولكن عند إرتباط عنصران مختلفان فى السالبية فإن توزيع السالبية الإلكترونية بين الذرتين غير متماثل وتكون الكثافة الإلكترونية أكبر ناحية العنصر الأكثر سالبية والكثافة الإلكترونية أقل ناحية العنصر الأقل سالبية وينشأ عن ذلك الجزىء القطبى polar وتسمى الرابطة رابطة قطبية ويشار إلى الكثافة الإلكترونية الكبيرة بـ - δ أو شحنة سالبة جزئية - والكثافة الإلكترونية الصغيرة بـ + δ أو شحنة موجبة جزئية ومثال ذلك:

δ+ δ-	δ- δ+
H ˣ·F	ˣˣ Cl ˣ· CH_3
فلوريد الهيدروجين	كلوروميثان

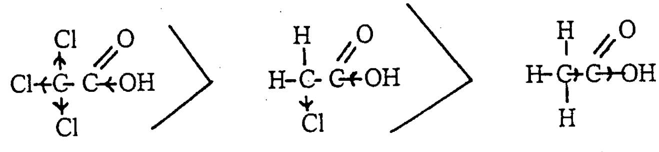
ويلاحظ أنه كلما زاد الفرق فى السالبية بين الذرتين المكونتين للجزىء تزداد الطبيعة الأيونية Ionic character للرابطة التساهمية حتى تصبح رابطة أيونية تماما.

٢- التأثير الإزاحى Inductive effect:

عند وجود ذرة أو مجموعة جاذبة أو طاردة للإلكترونات فى جزىء مركب عضوى ينتج التأثير الإزاحى الذى يرمز له بالرمز I فهناك ذرات أو مجموعات جاذبة للإلكترونات Electron withdrawing groups وتعرف بالمجموعات التى لها تأثير إزاحى I- ومنها:

$$NO_2 > CN > COOH > F > CL > Br > I > OH > H$$

ولوجود تلك المجاميع فى الجزىء تأثير واضح على خواصه - فمثلاً حامض الخليك أضعف مائة مرة من حامض أحادى كلوروخليك ويرجع ذلك إلى أن ذرة الكلور جاذبة للإلكترونات فتعمل على جذب الإلكترونات فى إتجاهها وبالتالى تقل الكثافة الإلكترونية حول ذرة الأكسجين المرتبطة بالهيدروجين مما يسهل من تأين بروتون الهيدروجين وبالتالى تزداد القوة الحامضية لإحادى كلورو الخليك - وبإستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر فى حامض الخليك بذرة كلور لتكوين ثانى كلورو خليك وثلاثى كلورو خليك تزداد قوة الحامض حيث تزيد قوة ثلاثى كلورو خليك مثلا ٥٠ الف مرة أكثر من حامض الخليك.

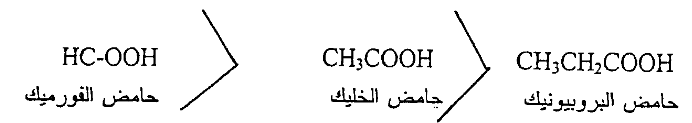


Trichloroacetic monochloroacetic acetic

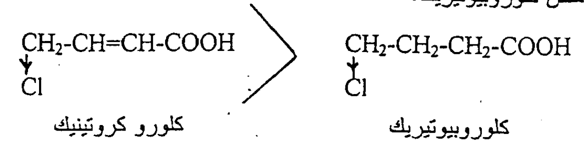
توجد أيضا مجاميع أخرى طاردة للإلكترونات Electron releasing وتعرف بالمجموعات التى لها تأثير إزاحى I+ ومنها مجاميع الألكيل المختلفة (ميثايل، إيثايل وبروبايل ... إلخ) وبعض الذرات ذات السالبية المنخفضة مثل الماغنسيوم - وينسب التأثير الإزاحى إلى الهيدروجين بإعتبار قيمته الفرضية صفر - ويمكن ترتيب تلك المجاميع الطاردة ترتيبا تصاعديا تبعا لقوتها الطاردة كما يلى:

$$H < CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3 < COO^-$$

وبناء على ماسبق يلاحظ أن حامض الفورميك أقوى من حامض الخليك والأخير أقوى من حامض البروبيونيك وهكذا .. ويرجع ذلك إلى زيادة التأثير الطارد لمجموعة الميثايل المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل فى حالة حامض الخليك بالنسبة للهيدروجين المتصل بالكربوكسيل فى حالة الفورميك وبذلك تزداد الكثافة الإلكترونية حول ذرة الأكسجين المرتبطة بالهيدروجين فى حالة الخاليك عنها فى حالة الفورميك وتبعا لذلك يزداد إرتباط الهيدروجين بالأكسجين ويقل تأينه فى حالة الخليك عن الفورميك وبذلك تقل قوة الخليك عن الفورميك.



والتأثير الإزاحى سواء كان I+ أو I- يمتد لمسافات قصيرة فى السلسلة الكربونية إذا كانت الروابط فردية (سيجما δ) - أما إذا وجدت روابط زوجية (باى π) فـى الجزىء يساعد ذلك على إمتداد التأثير لمسافة أكبر نتيجة وجود الروابط باى π وذلك لأن إلكترونات الروابط γ أكثر قابلية للإستقطاب من إلكترونات الروابط سيجما δ فمثلا حامض كلوروكرتونك أقوى ٥٠ مرة من حامض كلوروبيوتيريك.



٣- العزم القطبى Dipole moment:

ذكرنا سابقا أنه عند إرتباط عنصران مختلفان فى السالبية فإنـه ينتج الجزىء القطبى حيث يكون له قطبين - قطب محمل بشحنة سالبة جزئية δ^- والقطب الأخر محمل بشحنة موجبة جزئية δ^+ ويسمى الجزىء dipole - ويكون حاصل ضرب الشحنة الإلكترونية e على قطبى الجزىء فى المسافة d بين المركزين السالب والموجب يساوى العزم القطبى للجزىء dipole moment:

$$\mu = e \times d$$

ويعتبر العزم القطبى كمية موجهة Vector quantity أى كمية لها إتجاه محدد يعبر عنه بسهم يتجه ناحية الشحنة السالبة الجزئية وتقدر قيمته بالـ Debye نسبة إلى عالم الطبيعة Debye (واحد Debye يساوى ١٠^-١٨ وحدة إلكتروستاتيكية esu $1\ Debye = 10^{-18}$ esu).

العزم القطبى يكون أيضا للجزيئات القطبية المكونة من أكثر من ذرتين ويؤخذ فى الإعتبار ما يلى عند حساب العزم القطبى للمركبات العضوية:

أ) فى حالة الرابطة H-X حينما تكون X أى ذرة غير الهيدروجين أو الكربون فإن الهيدروجين يكون النهاية الموجبة للجزىء أى H⇸X.

ب) فى حالة C-X إذا كانت X أى ذرة غير الكربون تكون ذرة الكربون هى النهاية الموجبة للجزىء C⇸X ماعدا العناصر الأقل سالبية من الكربون.

جـ) عند إحتواء الجزىء على رابطتين قطبيتين أو أكثر فإن العزم القطبى للجزىء يكون محصلة لإتجاهات الأعزام القطبية بالجزىء.

د) في الجزيء المتناسق (المتناظر) Symnetrical يكون غير قطبي بالرغم من إحتوائه على روابط قطبية أحيانا.

وفيما يلي أمثلة على العزم القطبي لبعض الجزيئات العضوية:

الميثان
صفر D

كلوريد الميثان
D ١,٥٧

كلوروفورم
D ١,٠١

رابع كلوريد الكربون
صفر D

كحول الميثايل
D ١,٧١

بروميد الميثايل
D ١,٨

الأسيتون
D ٢,٩٣

تولوين
D ٠,٤٣

نيتروبنزين
D ٣,٩٣

بارانيتروتولوين
D ٤,٣٩

بارا ثنائي كلوروبنزين
صفر D

ميتا ثنائي كلورو بنزين
D ١,٧٢

أورثو ثنائي كلوروبنزين
D ٢,٥

بالمقارنة بين العزم القطبي لكل من كلوريد الميثايل بروميد الميثايل يلاحظ أنه أكبر في حالة كلوريد الميثايل وذلك لأن ذرة الكلور أكثر سالبية من البروم.

كما يلاحظ فى حالة البارانيتروتولوين أن العزم القطبى له يساوى تقريبا مجموع العزم القطبى لكل من التولوين والنيتروبنزين وهذا يعنى أن العزم القطبى الذى تحدثه مجموعة الميثايل CH_3- فى حالة التولوين مساو تقريبا لما تحدثه فى البارانيتروتولوين ولكن يحدث شذوذ عن هذه القاعدة فى بعض الجزيئات.

فى حالة ثنائى كلوروبنزين يلاحظ إختلاف العزم القطبى بإختلاف وضع ذرتى الكلور بالنسبة لبعضها على نواة البنزين.

٤- التأثير الميزوميرى (التردد) (Mesomeric effect (resonance:

فى بعض الحالات يمكن تمثيل الجزىء بأكثر من رمز واحد ولا تختلف الرموز للمركب الواحد إلا فى توزيع الإلكترونات ويحدث هذا فى كثير من المركبات العضوية وغير العضوية مثلا أيون الكربوكسيلات carboxylate يمكن تمثيله بالرمزين (أ)، (ب). وتبعا لذلك

$$\text{R-C}\begin{cases}=\text{O}\\-\text{O}^-\end{cases} \longleftrightarrow \text{R-C}\begin{cases}-\text{O}^-\\=\text{O}\end{cases} \equiv \text{R-C}\begin{cases}\cdots\text{O}\\\cdots\text{O}\end{cases}$$

(أ) (ب)

فإنه يمكن لأى ذرة من ذرتى الأكسجين فى الكربوكسيلات أن تتصل بالكربون برابطة ثنائية ويمكن أن تحمل أى من ذرتى الأكسجين الشحنة السالبة - إلا أن كلا من الرمزين أ، ب لا يمثل الحالة الحقيقة لأيون الكربوكسيلات تمثيلا صحيحا ويلزم لتمثيله صيغة مهجنة تكون فيها الرابطة الثنائية موزعة بإنتظام على ذرتى الأكسجين وكذلك الشحنة السالبة ولا توجد حتى الأن طريقة لكتابة هذه الصيغ المهجنة على الورق - ويجب الأخذ فى الإعتبار أن ظاهرة التردد لا يعتبر تمثيل للجزىء بأكثر من رمز أو تذبذب فى تركيب إحدى الصور إلى الأخرى إلا أن كل سورة أو رمز يمثل لحد ما خواص المركب ويمكن تمثيل ظاهرة التردد بأننا إذا أدرنا بسرعة قرصا ملونا بألوان الطيف السبعة فإنه يبدو أبيض اللون وعلى ذلك فإن الرموز المختلفة للجزىء تمثلها الألوان السبعة بينما الرمز الحقيقى للجزىء يمثله اللون الأبيض - أى أن الحالة الحقيقية للجزىء ما هى إلا هجين من جميع الصيغ الإلكترونية الممكنة وكل منها تسهم بنصيبها فى صفات الجزىء.

ويراعى الأتى عند كتابة الصيغ أو الرموز المختلفة للجزىء:

١. لا يتغير موضع الذرات بالنسبة لبعضها ولكن يتغير فقط توزيع الإلكترونات.
٢. إحترام نظام تكافؤ الذرات بالرموز.

٣. جميع الرموز تحتوى نفس العدد من الإلكترونات الغير مزدوجة.
٤. طاقة الجزىء الحقيقية أقل من طاقة أى من الرموز.
٥. جميع الرموز لا تشارك بالتساوى فى الجزىء الحقيقى ولكن أكثرها ثباتا (أقلها طاقة) يشارك أكثر فى الجزىء الحقيقى.

تسمى الرموز المختلفة للجزىء بالـ Canonical forms

تحدث ظاهرة التردد فى المركبات العضوية المحتوية على روابط ثنائية متبادلة مع روابط فردية كما يلى (يلاحظ وضع سهم ذو رأسين بين كل رمز وأخر ليعبر عن التردد).

(أ) ⟷ (ب) = (جـ)

عملية التردد لها تأثير على حموضة المركبات العضوية فمثلا عند المقارنة بين حامض كربوكسيلى وكحول نجد أن الحامض الكربوكسيلى أكثر حموضة من الكحول وذلك لوجود ظاهرة التردد فى مجموعة الكربوكسيلات Carboxylate مما يجعلها أكثر ثباتا من الحامض نفسه مما يجعل فقد بروتون الهيدروجين من مجموعة الكربوكسيل أكثر سهولة لتكوين أيون الكربوكسيلات الأكثر ثباتا - بينما فى حالة الكحولات لا يوجد تردد وبالتالى يكون رمز الكحول ROH أكثر صعوبة فى فقد بروتون الهيدروجين لأن الألكوكسيد RO^- أقل ثباتا.

[R-C(=O)-OH ⟷ R-C(-O⁻)=OH⁺] ⇌ H^+ + R-C(=O)-O⁻ ⟷ R-C(-O⁻)=O

أقل ثباتا — أكثر ثباتا

حامض كربوكسيلى — الكربوكسيلات

وتوجد أمثلة كثيرة على تأثير ظاهرة التردد على خواص المركب العضوى ستذكر فى حينها.

٥- الرابطة الهيدروجينية أو القنطرة الهيدروجينية Hydrogen bond:

تعتبر الرابطة الهيدروجينية رابطة إلكتروستاتيكية ضعيفة تحدث بين الجزيئات أو داخل الجزىء فعند إرتباط ذرة الهيدروجين برابطة تساهمية Covalent مع إحدى العناصر ذات السالبية القوية مثل الفلور أو الأكسجين أو النيتروجين فإن الرابطة تكون على درجة كبيرة من القطبية نتيجة لجذب إلكترونى الرابطة ناحية العنصر قوى السالبية مثل HF وعند تواجد جزيئات HF بجوار بعضها فإن ذرة الهيدروجين تجذب نحوها ذرة فلور من جزىء أخر وهكذا حيث ترتبط جزيئات عديدة بروابط تسمى روابط هيدروجينية.

H--F ... H--F ... H--F ... H--F

ويلاحظ أن الرابطة الهيدروجينية تضعف كلما زاد قطر العنصر فمثلا الكلور يتكون معه روابط هيدروجينية ضعيفة جدا بالنسبة لتلك المتكونة مع النيتروجين بالرغم من تساوى سالبية الكلور والنيتروجين إلا أن قطر ذرة الكلور أكبر من النيتروجين.

يوجد نوعين من الروابط الهيدروجينية:

أ) رابطة هيدروجينية بين الجزيئات Intermolecular:

مثل تكون رابطة هيدروجينية بين جزيئات الماء كما يلى:

```
H--O ... H--O ... H--O ... H--O
   |        |        |        |
   H        H        H        H
```

ويؤثر تكوين الراوبط الهيدروجينية بين جزيئات الماء على خواصه - فالوزن الجزيئى للماء ١٨ والمفروض أن تكون درجة غليان الماء -٨٥°م بالنظر إلى صغر وزنه الجزيئى إلا أن تكوين روابط هيدروجينية عديدة بين جزيئات الماء أدى إلى إرتفاع درجة غليانه إلى ١٠٠°م عند الضغط الجوى العادى بينما يلاحظ أن غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S وزنه الجزيئى ٣٤ ويغلى فى درجة -٦٢°م وذلك لعدم تكوينه روابط هيدروجينية بين جزيئاته. وعندما يوجد الماء فى الحالة البخارية لا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئاته إلا أنه عندما يتجمد الماء مما يتسبب فى إنخفاض كثافة الثلج بالنسبة للماء فيطفو الثلج فوق الماء. تتكون الراوبط الهيدروجينية فى كثير من المركبات العضوية مثل الكحولات والأمينات والأحماض العضوية فمثلا فى حالة الكحولات تزداد درجة غليانها إذا ما قورنت بالإيثيرات المماثلة لها فى الوزن الجزيئى حيث لا تكون الإيثيرات روابط هيدروجينية.

ويلاحظ أيضا أن تكوين الروابط الهيدروجينية قد يكون له تأثير على ذوبان بعض المركبات العضوية فى الماء فمثلا الكحولات صغيرة الوزن الجزيئى تكون روابط هيدروجينية

مع الماء لذلك فإنها تذوب فى الماء بعكس المركبات العضوية المماثلة فى الوزن الجزيئى للكحولات ولكن لا تكون روابط هيدرجينية مع الماء لذلك فهى لا تذوب فى الماء.

روابط هيدروجينية بين الكحول والماء

R H R
O--H ... O--H ... O--H

تتكون روابط هيدروجينية أيضا بين جزيئات الأحماض العضوية الكربوكسيلية وينتج عنها تجمع ثنائى Dimer لجزيئات الحامض مما يرفع من درجة غليان الحامض أيضا.

R-C(=O ..... HO)(OH ..... O=)C-R

تجمع ثنائى Dimer

تتكون أيضا روابط هيدروجينية بين جزيئات بعض المركبات العطرية مثل البارانيتروفينول.

O=N→O--------H O ... OH--------O←N=O

بارانيتروفينول
(درجة إنصهاره ١١٢°م)

ب) رابطة هيدروجينية داخلية Intramolecular:

مثل تكوين رابطة هيدروجينية داخل جزىء الأورثونيتروفينول.

ويؤدى ذلك إلى إنخفاض درجة غليانه ودرجة إنصهاره بالنسبة لمشابهه البارانيتروفينول الذى تتكون فيه روابط هيدروجينية بين الجزيئات كما سبق وليس داخل الجزىء لبعد مجموعة النيترو عن مجموعة الهيدروكسيل.

O=N→O ... OH

أورثونيتروفينول
(درجة إنصهاره ٤٦°م)

تتكون أيضا الرابطة الهيدروجينة داخل جزىء إستر أسيتو خلات الإيثايل حيث تساعد على تثبيت الصورة الإينولية Enol form لهذا المركب.

$CH_3-C(=O)-CH=C(OH)-OC_2H_5$ (O ..... HO) أسيتو خلات الإيثايل

Aceto acetic ester

٦- الـ Tautomerism:

توجد غالبا هذه الظاهرة حينما يكون للمادة الواحدة إزدواجية فى التفاعل الكيميائى Dual reactivity حيث يمثلها رمزين كيميائين أو أكثر وتوجد حالة إتزان بين الرمزين ويحدث إنتقال الهيدروجين من ذرة إلى أخرى داخل الجزىء وكذلك إنتقال لرابطة ثنائية من مكان إلى أخر.

هذا ويلاحظ أن هناك فرقا كبيرا بين ظاهرة التردد Resonance وظاهرة الـ Tautomerism حيث أنه فى حالة التردد ألرموز الممثلة للمركب تختلف فيما بينها فى توزيع الإلكترونات فقط ولا يوجد إنتقال ذرات ولا يمكنها تمثيل المركب برمز حقيقى واحد - بينما فى حالة الـ Tautomerism فإن الرمزين الممثلين للمركب يختلفان أساسا فى إنتقال بروتون هيدروجين مصحوب بإنتقال رابطة زوجية كما أن كل رمز له وجود فعلى فى حالة إتزان مع الرمز الأخر بل وأمكن فصل كل منها على درجات حرارة منخفضة وينتج عن هذه الظاهرة إزدواجية فى صفات المركب.

توجد أنظمة مختلفة يحدث بها الـ Tautomerism سنذكر نبذة عن البعض منها:

أ) النظام Keto-enol form:

يحدث هذا النظام فى الألدهيدات والكيتونات المحتوية على هيدروجين فى الوضع ألفا بالنسبة لمجموعة الكربونيل.

أسيتالدهيد:

$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C(=O)-H \rightleftharpoons H-C(H)=C(OH)-H$

Keto form Enol form

أسيتون:

$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C(=O)-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-H \rightleftharpoons H-C(H)=C(OH)-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$

حيث يوجد إتزان بين الصورة الإينولية والكيتونية ولكن هذا الإتزان يكون فى صالح الصورة الكيتونية وذلك فى حالة الأسيتالدهيد والأسيتون – فمثلا فى الأسيتالدهيد يوجد جزء واحد من الصورة الإينولية لكل ١٠ مليون جزء من الصورة الكيتونية أى أن الأخيرة هى السائدة – بينما فى الأسيتون يوجد ١٥ جزء فى الصورة الإينولية لكل مائة ألف جزء من الصورة الكيتونية ويرجع ذلك إلى أن قوة الرابطة C=O أكبر من الرابطة C=C التى توجد فى الصورة الإينولية.

إلا أن بعض المركبات مثل أسيتو خلات الإيثايل Ethyl aceto acetate – وكذلك أسيتيل أسيتون Acetyl acetone تكون الصورة الإينولية هى السائدة ويرجع ذلك إلى تكوين رابطة هيدروجينية داخل الجزىء تعمل على تثبيت الصورة الإينولية.

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{(3)}\text{-}CH_2\text{-}\overset{(2)}{\underset{\underset{O^{(1)}}{\|}}{C}}\text{-}OC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3\text{-}\overset{(3)}{\underset{\underset{O\cdots}{\|}}{C}}\text{-}CH=\overset{(2)}{\underset{\underset{OH^{(1)}}{|}}{C}}\text{-}OC_2H_5$$

(Keto form) أسيتو خلات الأيثايل (٢٤٪) — Enol form (٧٦٪)

$$CH_3\text{-}\overset{(3)}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}\text{-}CH_2\text{-}\overset{(2)}{\underset{\underset{O^{(1)}}{\|}}{C}}\text{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3\text{-}\overset{(3)}{\underset{\underset{O\cdots}{\|}}{C}}\text{-}CH=\overset{(2)}{\underset{\underset{OH^{(1)}}{|}}{C}}\text{-}CH_3$$

أسيتيل أسيتون (٢٤٪) — ٧٦٪

تسمى الصورة الإينولية Enol بهذا الإسم نتيجة وجود رابطة زوجية ene ومجموعة هيدروكسيل OH- (Ol-) كما يلاحظ أنه فى ظاهرة الـ Tautomerism ينتقل بروتون الهيدروجين تبعا لنظام ثلاثى Triad حيث ينتقل هيدروجين من الوضع (٣) إلى الوضع (١) أما الرابطة الزوجية فتنتقل من الوضع ١-٢ إلى الوضع ٢-٣.

ب) النظام Pseudo nitro:

وذلك كما فى المثال التالى:

$$R\text{-}\overset{(3)}{C}H_2\text{-}\overset{(2)}{N}(\rightarrow O)=\overset{(1)}{O} \rightleftharpoons R\text{-}\overset{(3)}{C}H=\overset{(2)}{N}(\rightarrow O)\text{-}\overset{(1)}{O}H$$

ويلاحظ هنا إنتقال بروتون الهيدروجين تبعا لنظام الـ Triad .

جـ) النظام Amido imidol:

$$H_2\overset{(3)}{N}\text{-}\overset{(2)}{\underset{\underset{O^{(1)}}{\|}}{C}}\text{-}NH_2 \text{ (يوريا) } \rightleftharpoons H\overset{(3)}{N}=\overset{(2)}{\underset{\underset{OH^{(1)}}{|}}{C}}\text{-}NH_2$$

ويلاحظ بصفة عامة أن المذيب يؤثر على نسبة الصورة الإينولية إلى الصورة الكيتونية فالماء قد يعيق تكوين الصورة الإينولية لتكوينه رابطة هيدروجينية مع مجموعة الكربونيل بينما التولوين يشجع تكوين الصورة الإينولية فى حالة أسيتو خلات الإيثايل.

٧- الإعاقة الفراغية Steric Hindrance:

حيث يؤثر الوضع الفراغى للجزىء على تفاعلاته الكيميائية وسرعة هذه التفاعلات ومن الأمثلة البسيطة على ذلك تفاعل الكحولات مع الأحماض لتكوين الإسترات فالكحول الأول يتفاعل بسهولة مع حامض الخليك بينما يكون التفاعل أكثر صعوبة مع الكحول الثالث نتيجة للإعاقة الفراغية التى تحدثها مجاميع الألكيل.

$$CH_3COOH + \underset{\text{كحول أول}}{RCH_2OH} \xrightleftharpoons{\text{أسهل}} \underset{\text{Ester}}{CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R} + H_2O$$

$$CH_3COOH + \underset{\text{كحول ثالث}}{R\text{-}\overset{R}{\overset{|}{\underset{R}{\underset{|}{C}}}}\text{-}OH} \xrightleftharpoons{\text{أصعب}} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}\overset{R}{\overset{|}{\underset{R}{\underset{|}{C}}}}\text{-}R$$

هذا وتوجد أمثلة كثيرة للإعاقة الفراغية وتأثيرها على فاعلية المركب العضوى ستذكر فى حينها.

مبادئ عن ميكانيكية التفاعل Reaction mechanism

- يقصد بميكانيكية التفاعل Reaction mechanism الطريق الذي الذى تسلكه المواد المتفاعلة حتى تتكون نواتج التفاعل النهائية حيث يوضح أى الروابط تتكسر وعدد الخطوات التى يمر بها التفاعل وسرعة التفاعل لكل خطوة وغير ذلك من التفسيرات الموضحة لحقيقة التفاعل.

وتختلف المركبات العضوية فى تفاعلاتها عن المركبات الغير عضوية حيث أن الأخير يتم فيها التفاعل عن طريق كسر وتكوين الروابط الأيونية عادة أما فى المركبات العضوية فيتم التفاعل عن طريق كسر وتكوين الروابط التساهمية الأكثر صعوبة من الأيونية لذلك تتم التفاعلات العضوية عادة بسرعة نسبية أقل من التفاعلات الغير عضوية.

وسنتناول بإختصار فى هذا الجزء فى هذا الجزء أنواع الإنقسام التى تحدث للرابطة التساهمية Covalent فى المركب العضوى ونواتج هذا الإنقسام - ثم أنواع التفاعلات العضوية.

أولا: أنواع الإنقسام الذى يحدث للرابطة التساهمية فى المركب العضوى:

عندما تتكسر الرابط التساهمية أثناء التفاعل فإنه يوجد نوعين من هذا الإنقسام - أخدهما إنقسام Homolytic fission حيث يأخذ كل جزء إلكترون من إلكترونى الرابطة والثانى إنقسام غير متماثل Heterolytic fission حيث يأخذ أحد الجزئين إلكترونى الرابطة ولا يأخذ الجزء الثانى شيء.

أ) الإنقسام المتماثل Homolytic:

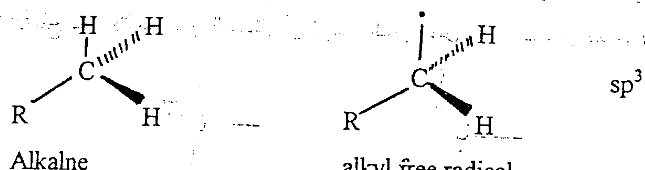
يحدث الإنقسام عادة للروابط الغير قطبية non polar أو ضعيفة القطبية

$$A:B \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$$

حيث يأخذ كل جزء أو شق إلكترون من الرابطة الرابطة ويتكون ما يسمى بالشقوق أو الأصول الحرة Free radical - ولحدوث هذا النوع من الإنقسام يجب تعريض المركب للحرارة أو بعض أنواع الأشعة لإعطائه الطاقة اللازمة للإنقسام.

يحدث الإنقسام المتماثل فى الهيدروكربونات وينتج عنه شقوق أو أصول حرة مختلفة تبعا لمكان الإنقسام فى الجزىء ويجب أن يؤخذ فى الإعتبار أن الشقوق الحرة قليلة الثبات فهى مركبات وسطية فى التفاعل سرعان ما تتحد مع شقوق حرة أخرى لتكوين جزيئات ثابتة كما يلاحظ أن ذرة الكربون التى حدث عندها الإنقسام تقل إلكترونا أى تصبح ذرة الكربون

محاطة بسبعة إلكترونات فقط بدلا من ثمانية إلكترونات فى المركبات العادية – كما أن التهجين بها يكون SP^3 أى أن الأصول الحرة يكون لها توزيع فراغى Tetrachedral مماثل لذرة الكربون المشبعة إلا أن الإلكترون الحر يشغل مدار بمفردة.



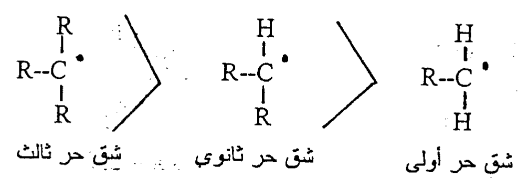
sp^3

Alkalne alkyl free radical

ولقد وجد أن التهجين بالشقوق الحرة غالبا ما يكون SP^2 حيث يكون الشكل سطح planar بينما يشغل الإلكترون الحر أحد أفلاك (p).

sp^2

ونظرا لأن الشق الحر يقل إلكترون عن المركب الثابت أى أنه فقير نسبيا فى الإلكترونات Electron deficient فإن إتصال ذرة الكربون المتكون عليها الشق الحر بمجموعات طاردة للإلكترونات Electron releasing يزيد من ثبات هذه الشقوق وهذا ما يفسر ثبات الشق الحر الثالث Tertiary عن الثانوى Secondary عن الأولى Primary ويرجع ذلك للتأثير الطارد لمجاميع الألكيل.



شق حر ثالث شق حر ثانوى شق حر أولى

ويجدر الإشارة إلى أن هذه الشقوق الحرة متعادلة كهربيا لأنها غير محملة بشحنة سالبة أو موجبة ولكن نظرا إحتوائها على إلكترون منفرد فلها خواص مغناطيسية من النوع Paramagnetic – ولقد وجد أن عملية التردد (التأثير الميزوميرى) Resonance يساعد على ثبات الشق الحر نسبيا.

ب) الإنقسام غير المتماثل Heterolytic fission:

يحدث هذا الإنقسام عادة للروابط القطبية Polar bonds.

$$A:B \longrightarrow \begin{cases} A^{:-} + B^{\oplus} \\ A^{\oplus} + B^{:-} \end{cases}$$

وفيه يتصل إلكترونى الرابطة بالمجموعة أو العنصر الأكثر سالبية ويتحمل بشحنة سالبة بينما المجموعة أو العنصر الأقل سالبية يتحمل بشحنة موجبة – وفى حالة المركبات العضوية عندما يحمل كربون الشق شحنة موجبة يسمى أيون الكربونيوم أو كاتيون الكربون – أما إذا نتج عن الإنقسام غير المتماثل أن كربون الشق يحمل شحنة سالبةى فيسمى كربانيون.

كربانيون — أيون كربونيوم

١ – أيون الكربونيوم (الكربوكاتيون) Carbonium ion or Carbocation:

يتكون أيون الكربونيوم عند حدوث إنقسام غير متماثل لرابطة تساهمية بين الكربون وعنصر أو مجموعة أمثر سالبية حيث ينتقل إلكترونى الرابطة للمجموعة الأكثر سالبية ويتحمل الكربون بشحنة موجبة.

وتكون ذرة الكربون المحملة بالشحنة الموجبة ثلاثية التكافؤ لإتصالها بثلاثة روابط فقط ويكون التهجين بها من النوع SP^2 وبذلك فإنها تكون مسطحة أو مستوية Planar ومقدار الزاوية بين الروابط ١٢٠°م.

أيون كربونيوم — ألكان

يلاحظ أن ذرة الكربون فى أيون الكربونيوم تحتوى على ٦ إلكترونات فقط فى مدار التكافؤ بدلا من ٨ لذلك فهى فقيرة فى الإلكترونات وعلى ذلك فإتصالها بمجاميع طاردة للإلكترونات يزيد من ثباتها لذلك فأيون الكربيوم الثالثى أكثر ثباتا من الثانوى الأكثر ثباتا من الأولى ويرجع ذلك للتأثير الطارد لمجاميع الألكيل – كما يعمل التأثير الميزوميرى (التردد) ايضا على ثبات أيون الكربونيوم.

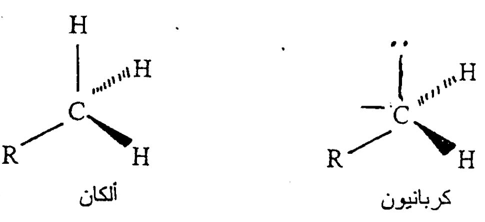
أيون كربونيوم ثالثى > أيون كربونيوم ثانوى > أيون كربونيوم أولى

٢- الكرباتيون (أنيون الكربون) **Carbanion:**

يتكون الكربانيون عند حدوث الإنقسام الغير متماثل لرابطة تساهمية بين الكربون وعنصر أقل سالبية مثل بعض المعادن وذلك كما فى المركبات العضوية الفلزية Organic metallic compounds حيث ينتقل إلكترونى الرابطة إلى الكربون ليتحمل بشحنة سالبة بينما يتحمل العنصر الأقل سالبية بشحنة موجبة فمثلا:

$$CH_3 : Li \longrightarrow \bar{:}CH_3 + Li^{+}$$

وتكون ذرة الكربون المحملة بالشحنة السالبة ثلاثية التكافو لإرتباطها بثلاثة روابط فقط بينما يحتل زوج الإلكترونات الغير مشارك مدارا بمفرده - التهجين هنا SP^3 وشكل الجزىء هرم رباعى Tetrahedral.



وتحاط ذرة كربون الكربانيون بثمانى إلكترونات فى مدار التكافو وتعتبر غنية بالإلكترونات لذلك فوجود مجموعات جاذبة أو ساحبة للإلكترونات Electron withdrawing يزيد من ثبات الكربانيون وكذلك التأثير الميزوميرى يزيد من ثباته - بينما المجاميع الطاردة للإلكترونات تقلل من ثبات الكربانيون وعلى ذلك فالكربانيون الأولى أكثر ثباتا من الثانوى الأكثر ثباتا من الثالثى وذلك للتأثير الطارد لمجاميع الألكيل.

كربانيون ثالثى		كربانيون ثانوى		كربانيون أولى
$R_3C:^-$	<	$R_2CH:^-$	<	$RCH_2:^-$

٣- الكربنيات **Carbenes:**

من المركبات الوسطية لعديد من التفاعلات العضوية ويتكون من إنقسام متماثل وغير متماثل لرابطتين فى نفس الجزىء وهو نشط جدا حيث تبلغ فترة حياته أقل من ثانية - وتتكون الكربينات بطرق مختلفة أهمها حدوث إنقسام غير متماثل يترك فيه العنصر أو المجموعة

(عادة بروتون هيدروجين) إلكترونى الرابطة على ذرة الكربون ثم يحدث إنقسام غير متماثل أخر يأخذ فيه العنصر أو المجموعة (عادة هاليد) إلكترونى الرابطة ويكون التهجين SP أو SP^2.

$$R_2CH\text{-}Cl \xrightarrow{-H^+} R_2\ddot{C}^-:Cl \xrightarrow{-Cl^-} R_2\ddot{C}$$

Carbene

$$R\text{-}\dot{\underset{\cdot}{C}}\text{-}R \quad (SP) \qquad R\text{-}\ddot{C}\text{-}R \quad (SP^2)$$

أنواع التفاعلات الكيميائية العضوية:

أ) تفاعلات إستبدالية Substitution reactions:

- وفيها تحل ذرة أو مجموعة محل ذرة أيدروجين أو مجموعة فعالة فى الجزىء كما هو موضح فى التفاعلات التالية:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$\overset{\delta+\ \delta-}{CH_3Br} + \overset{+\ -}{KOH} \longrightarrow CH_3OH + KBr$$

ب) تفاعلات الإضافة Addition reactions:

وفيها تحدث إضافة أو إرتباط لذرتين أو مجموعتين من المجاميع الفعالة بجزىء غير مشبع وهو من التفاعلات المميزة للمركبات الإليفاتية غير المشبعة الإيثيلينية أو الأستيلينية. فمثلا يتفاعل الإيثلين Ethylene مع غاز الأيدروجين أو ماء البروم ليعطى غاز الإيثان أو ثنائى بروم الإيثايل أى بتحويل الرابطة غير المشبعة إلى رابطة مشبعة.

$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2\text{-}CH_2Br$$

جـ) تفاعلات الإزالة أو النزع Elimination reactions:

وفيها يفقد الجزىء ذرات من الأيدروجين أو مجموعات فعالة ليعطى مركب مشبع كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$CH_3\text{-}CH_2Br \xrightarrow[\text{alc.}]{KOH} CH_2{=}CH_2 + HBr$$

د) تفاعلات الأكسدة Oxidation reactions:

وهى التفاعلات الناتجة عن إضافة الأكسجين أو نزع أيدروجين أو نزع إلكترونات من المادة المتفاعلة فمثلا بأكسدة الألدهيدات بإضافة عنصر الأكسجين لها تتحول إلى الأحماض.

$$R\text{-}C(=O)H + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow R\text{-}C(=O)OH$$

أما أكسدة الكحولات الأولى مثلا إلى الألدهيدات فهى من الأمثلة لعمليات الأكسدة التى تتم بنزع جزىء من الأيدروجين.

$$R\text{--}CH_2\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}C(=O)OH$$

هـ) تفاعلات الإختزال Reduction Reactions:

وتتم هذه التفاعلات بإضافة الأيدروجين أو نزع أكسجين من المواد العضوية فهى بذلك عملية عكسية لعمليات الأكسدة فمثلا إضافة الأيدروجين إلى الألدهيدات يحولها إلى الكحولات أو الصورة المختزلة.

$$RC(=O)H + H_2 \longrightarrow RCH_2OH$$

العوامل الإلكتروفيلية والنيكليوفيلية Electrophilic and nucleophilic reagents:

سبق أن أشرنا إلى أنه فى حالة الجزئيات القطبية تتركز كثافة إلكترونية كبيرة نسبيا فى منطقة معينة من الجزىء يقابلها كثافة إلكترونية قليلة إلكترونية قليلة فى منطقة مقابلة من الجزىء ($\overset{\delta+}{A} - \overset{\delta-}{B}$). فقد تتفاعل مثل هذه المركبات بأن تهاجم المنطقة ذات الكثافة الإلكترونية الكبيرة (δ^-) بواسطة أيون موجب مثل H^+ أو أيون كربونيوم $R\text{-}CH_2^+$ ويسمى الأيون المهاجم عامل إلكتروفيلى Electrophilic أى محب للإلكترونات. كما قد يهاجم الجزىء بواسطة أيون أيدروكسيل $\bar{O}H$- أو أيون $CH_3\bar{O}$- أو نشادر $\ddot{N}H_3$ حيث يوجد زوج من الإلكترونات الحرة على النيتروجين وتعرف بالعوامل النيكليوفيلية Nucleophilic حيث أنها محبة للنواة (الشحنة الموجبة).

وبناء على ما ذكر فإن إختلاف الكثافة الإلكترونية فى مناطق معينة من الجزىء له تأثير على سير التفاعل وبالذات فى حالة الإنقسام الغير متماثل Heterolytic وتظهر بالتالى أهمية التأثير الإزاحى Inductive effect نتيجة لوجود ذرة شديدة السالبية مثلا فى الجزىء وما يلى ذلك من جذبها للإلكترونات وتركيز الكثافة الإلكترونية بجوار تلك الذرة ذات السالبية. وعندما يقترب المركب الإلكتروفيلى مثلا من جزىء لا يتم التفاعل إلا إذا كان الجزىء الأخير كفيل بتقديم الإلكترونات التى يحتاج إليها المركب الإلكتروفيلى:

ومما سبق يمكن إستنتاج أن التفاعل لا تتحكم فيه فقط المجموعة الفعالة Functional group ولكن المجاميع والذرات المرتبطة بالجزىء والتى تساعد على تركيز الكثافة الإلكترونية فى مناطق معينة من الجزىء.

وجدير بالملاحظة أنه فى حالة مهاجمة جزىء بواسطة نيكليوفيل مثل $\bar{O}H$ فإنه يكون للجزىء أيضا خواص إلكتروفيلى (محب للإلكترونات). كذلك عند مهاجمة الجزىء بواسطة إلكتروفيل H^+ فإنه يكون للجزىء أيضا خواص النيكلوفيلى (محب للنواة أو الشحنة الموجبة).

فمثلا التفاعل التالى يعتبر إستبدال نيكليوفيلى Nucleophilic substitution

$$CH_3\overset{\delta^+}{C}H_2\overset{\delta^-}{Br} + \overset{+}{K}\overset{-}{CN} \longrightarrow CH_3CH_2CN + KBr$$

وذلك على أساس أن الجزىء (بروميد الإيثان) يهاجم بواسطة النيكليوفيل $\bar{C}N$؛ ويحدث الإستبدال. كما يعتبر جزىء بروميد الإيثان ذات تأثير الكتروفيلى (محب للإلكترونات) حيث أنه هوجم بواسطة النيكليوفيل $\bar{C}N$.

الإستبدال النيكليوفيلى والإلكتروفيلى :

سبق أن قسمنا التفاعلات الكيميائية إلى تفاعلات إضافة وتفاعلات إستبدال وتفاعلات إزالة.

والتفاعلات الإستبدالية Substitution قد تكون تفاعلات إستبدالية شقية أى يتم الإستبدال فيها عن طريق إنقسام متماثل Homolytic للجزىء وتكوين الشق الحر Free radical كما فى حالة تفاعل الكلور وغاز الميثان السابق الإشارة إليه بالتفصيل من حيث الخطوات الوسطية وتكوين الشقوق.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

وفى حالة التفاعل الإستبدالى قد يتم إنقسام الجزىء أيضا بطريقة غير متماثلة Heterolytic ويتم الإستبدال هنا أما عن طريق المهاجمة بواسطة نيكليوفيل (إستبدال نيكليوفيلى Nucleophilic substitution) أو عن طريق المهاجمة بواسطة إلكتروفيل (إستبدال إلكتروفيلى Electrophilic substitution) ومن الأمثلة الوضحة للإستبدال النيكليوفيلى تفاعل بعض هاليدات الألكيل (كلوريد الميثان) مع أيدروكسيد الصوديوم فى الوسط المائى حيث يتكون الكحول المناسب كما هو معروف.

$$CH_3Cl + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaCl$$

ويمكن توضيح التفاعل السابق كأستبدال نيكليوفيلى كما يلى وذلك بطريقة مبسطة فالأيون الفعال فى أيدروكسيد الصوديوم هو OH والذى يمكن إعتباره نيكليوفيلى (أى محب للشحنة الموجبة) يهاجم جزىء كلوريد الميثان من الخلف إذا من المعروف أنه فى جزىء كلوريد الميثان تتركز الكثافة الإلكترونية بجوار ذرة الكلور CH_3Cl حيث أن الكلور من العناصر الشديدة السالبية:

$$^{-}OH + \overset{\delta^+}{CH_3}\text{-}\overset{\delta^-}{Cl} \longrightarrow \underset{\text{مركب وسطى}}{OH\text{-}CH_3Cl} \longrightarrow CH_3OH + Cl^{-}$$

والتفاعلات الإستبدالية نيكليوفيلية تمثل بالإصطلاح المختصر SN على أساس أنه تفاعل إستبدالى نيكليوفيلى Nucleophilic substitution وتتميز بإضافة رقم ١ أو ٢ (SN^1 أو SN^2) على أساس أنه تفاعل Unimolecular أى يتوقف على تركيز أحد المواد الداخلة فى التفاعل أو Biolecular أى يعتمد على تركيز كلا الجزئين الداخلين فى التفاعل. وفى حالة تفاعل هاليد الميثايل .ايدروكسيد الصوديوم يعتبر التفاعل SN^2 أى يعتمد على تركيز كل من

الهـاليد والأيدروكسـيد وتمـيز التفـاعل علـى أسـاس أنــه Unimolecular أو Biomolecular خارج عن نطاق دراستنا هذه وإكتفينا بالإشارة إليه فقط. وفى أثناء دراستنا لخواص المركبـات العضوية سنذكر الكثير من الأمثلة على الأستبدال النيكلوفيلى والإستبدال الإلكتروفيلى SE ممـا يسهل تفهم سير التفاعل وتجنب الأعتماد على الذاكرة فقط بمعرفة التفاعل الكيميائى.

المركبات الأليفاتية

الألكانات Alkanes

وهى هيدروكربونات مشبعة وأول فرد فى هذه المجموعة هو الميثان ثم يليه الإيثان فالبروبان (إنظر الجدول التالى). وللإختصار تميز هذه المركبات بالرمز المختصر RH حيث R تكون أى مجموعة ألكيل CH_3- (ميثايل) CH_3-CH_2- (إيثايل) CH_3-CH_2-CH_2- (بروبايل) ... إلخ.

والخواص الكيماوية لأفراد هذه المجموعة متشابهة إذ تتفاعل جميع هذه المركبات بالإستبدال Substitution وليس بالإضافة Addition حيث أنها مركبات مشبعة. وهى لا تتأثر تحت الظروف العادية بواسطة حامض الكبريتيك المركز أو محلول برمنجنات البوتاسيوم ومنها أطلق عليها إسم البرافينات أى قليلة الميل للتفاعل.

أما بخصوص خواصها الطبيعية فأفراد هذه المجموعة شحيحة أو عديمة الذوبان فى الماء. والأفراد التى تحتوى على ذرة كربون واحدة فى الجزىء وحتى ٤ ذرات تكون غازية تحت الظروف العادية، والمحتوية من ٥ حتى ١٨ ذرة كربون فى الجزىء تكون سائلة أما الأفراد التى يزيد فيها عدد ذرات الكربون عن ١٨ تكون صلبة تحت الظروف العادية والجدول الآتى يوضح إسم الألكان وعدد ذرات الكربون ودرجة الغليان لبعض الهيدروكربونات.

إسم الهيدروكربون		عدد ذرات الكربون	درجة الغليان °م
Methane	ميثان	١	-١٦٢
Ethane	إيثان	٢	-٨٩
Propane	بروبان	٣	-٤٢
Butane	بيوتان	٤	صفر
Pentane	بنتان	٥	٣٦
Hexane	هكسان	٦	٦٩
Heptane	هبتان	٧	٩٨
Octane	أوكتان	٨	١٢٦
Nonane	نونان	٩	١٥١
Decane	ديكان	١٠	١٧٤

ويطلق إسم الألكان العادى Normal على المركبات الغير مشبعة أى ذات السلسلة المستقيمة.

والمركبات العضوية التى تتشابه فى صفاتها الكيميائية (لوجود نفس المجموعة الفعالة) وتتدرج فى خواصها الطبيعية تسمى بالمجموعة المتجانسة Homologous series فالألكانات تكون مجموعة متجانسة مثلا والكحولات تكون مجموعة أخرى وكذلك الأحماض ... إلخ.

التشابه فى الألكانات:

فى حالة وجود أربعة ذرات كربون فى الجزىء مثل البيوتان فيمكن رمز هذا المركب بطريقتين:

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

n-butane (بيوتان عادى)

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$

(أيزوبيوتان أو البيوتان المشابه) Isobutane

فالبيوتان العادى والأيزوبيوتان يعتبران متشابهان Isomers حيث يشتركان فى الرمز الجزىء ولهما خواص كيميائية متشابهة ويعتبر هذا النوع من المتشابه تشابه وضعى Position isomerism. ويلاحظ أن درجة غليان البيوتان العادى والأيزو هما على التوالى صفر°م، –١٢°م أى أن التفرع فى مثل هذه الحالة أدى إلى إنخفاض درجة الغليان.

وفى حالة البنتان Pentane يزداد عدد المشابهات إلى ثلاثة.

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

بنتان عادى (٣٦°م)

n-pentane

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$

أيزوبنتان (٢٨°م)

isopentane

$CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_3$

نيوبنتان (٩,٥°م)

Neopentane

ويلاحظ هنا إنخفاض درجة الغليان بزيادة التفرع. وهناك تسمية أخرى تطلق على هذه المركبات سنتعرض إليها عند دراسة التسمية وبزيادة عدد ذرات الكربون يزداد عدد المشابهات ففى حالة الديكان (١٠ ذرات كربون) يصل عدد المشابهات إلى ٧٥ مشابه.

وكما سيلاحظ فى تسمية المركبات الأيفاتية المختلفة (الكحولات، الألدهيدات، الأحماض ... إلخ) فإن إسم هذه المركبات يشتق من إسم الهيدروكربون المشبع المناظر فى عدد ذرات الكربون لذا يجب الإهتمام بمعرفة تسمية الهيدروكربونات (الألكانات).

تسمية الألكانات Nomenclature:

لاحظنا فى تسمية العشرة أفراد الأولى من الألكانات إستعمال تسمية مبسطة. وفيما عدا الأربعة أفراد الأولى يشتق الإسم من الكلمة اليونانية الدالة على عدد ذرات الكربون فى الجزىء بنتان، هكسان، هبتان ...... إلخ.

وعندما يتفرع الجزىء قد ينشأ بعض الإلتباس فى التسمية وخاصة أن هناك خمسة إحتمالات لكتابة الرمز البنائى للهكسان وثمانية إحتمالات للهبتان وبتقدم الكيمياء العضوية وضعت عدة طرق لتسمية المركبات وألغيت طرق تسمية لتحل محلها طريقة أخرى. ولكن لازال حتى الأن تداخلا فى التسمية فالبعض لا يزال يستعمل طرق قديمة والبعض طرق أخرى حديثة للتسمية.

وكمقدمة للتسمية لابد للطالب من معرفة تسمية الأصول Radicals السابق الإشارة إليها وهى الميثايل CH_3- والإيثايل CH_2-CH_3- والبروبايل والأيزوبروبايل ... إلخ. وفى حالة تفرع الجزىء يسبق تسمية الأصل مقطع للدلالة على نوع التفرع.

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2—

n. Butyl

CH_3-CH_2-CH-CH_3 (with the bond from CH)

Sec. Butyl (secondary)

CH_3 and CH_3 both bonded to CH-CH_2—

Iso Butyl

CH_3-C— with CH_3 above and CH_3 below, both bonded to C

Tert. Butyl (tertiary)

إذا زاد عدد ذرات الكربون فى الجزىء فتصبح التسمية معقدة للمقترحات السابق ذكرها لذلك إقترحت طريقة IUPAC.

(International Union of Pure and Applied Chemistry)

وسميت جميع المركبات العضوية تبعا لهذا النظام وسنطبقه هنا على الألكانات وتتبع الخطوات الأتية للتسمية:

١- يسمى المركب على أنه مشتق من الأيدروجين المربن الذى يتكون من أطول سلسلة كربونية مستقيمة (أكبر عدد من ذرات الكربون فى السلسلة المستقيمة) فمثلا الأيزوبيوتان يمكن إعتباره مشتق من البروبان بإستبدال أيدروجين بمجموعة ألكيل فيسمى ميثايل بروبان.

٢- ترقم ذرات الكربون من أحد طرفى السلسلة بحيث يمكن الإشارة إلى أماكن الإستبدال أو التفرع بأصغر عدد رقمى ممكن فمثلا المركب التالى: يسمى ٢ ميثايل بنتان وليس ٤ ميثايل بنتان.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

٣- عندما يتكرر إرتباط نفس الألكيل بالسلسلة المستقيمة يجب ذكر ذلك بإضافة المقطع ثنائى di ثلاثى tri ... إلخ.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$$

2,2,4-trimethyl pentane

٤- إذا وجدت مجاميع الكيل متصلة بالسلسلة الكربونية تسمى بالترتيب تبعا لكبر مجموعة الألكيل (الأصغر فالأكبر) أو تبعا للترتيب الأبجدى اللاتينى (٤ ميثايل، ٣ إيثايل، ٥ أيزوبروبايل أوكتان.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$$

4-methyl-3 ethyl-5-isopropyl-octane

ومجموع الأرقام يجب أن يكون أقل ما يمكن فلا يصح أن يقال عن المركب السابق ٥ ميثايل ٦ إيثايل ٤ أيزوبروبايل إذ أن مجموع الأرقام هنا أكبر وهناك مزيد من القوانين لتسمية المركبات الأكثر تعقيدا ولكن المبادىء الأساسية ذكرت هنا وبتكرار التمرين على التسمية فى الدروس العملية سيجد الطالب سهولة كافية لتسمية المركبات العضوية.

الكربون الأولى والثانوى والثالث:

Primary, secondary and tertiary carbon atom:

الكربون الأولى يكون متصلا بذرة كربون أخرى فقط والكربون الثانوى يكون متصلا بذرتى كربون والثالث يكون متصلا بثلاثة كما هو موضح فى الشكل الآتى:

```
(1)    (3)   (2)     (1)
CH3 - CH - CH2 - CH3
       |
       CH3
       (1)
```

وجود الألكانات فى الطبيعة:

يعتبر الغاز الطبيعى والبترول من المصادر الطبيعية للألكانات والغاز الطبيعى يتكون أساسا من الميثان أما البترول فهو خليط معقد من هيدروكربونات بعضها ذات عدد بسيط من ذرات الكربون وتتصاعد كغاز من الأبار والبعض الأخر ذات عددكبير من ذرات الكربون. وبالتقطير الجزيئى يمكن فصل هذه المكونات عن بعضها. وباستعمال طرق التكسير Cracking يمكن الحصول على هيدروكربونات ذات خواص جيدة كوقود للسيارات.

تحضير الألكانات:

توجد عدة طرق لتحضير ألكانات وسنكتفى هنا بذكر بعض الطرق الأساسية.

١- من هاليدات الألكيل:

أ= بالإختزال بواسطة الأيدروجين النشىء أو الأيدروجين الجزيئى فى وجود عامل ملامسه.

$$RX + H_2 \xrightarrow{\text{ملامسه}} RH + HX$$

حيث R عبارة عن مجموعة ألكيل و X هاليد مثل الكلور أو البروم أو اليود.

ب= بتكوين مركب جرينيارد وتحليله مائيا.

$$RX + Mg \longrightarrow RMgX$$

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + XMgOH$$

ونظرا لأهمية مركبات جرينيارد سنخصص لها بابا خاصا حيث أنها تستعمل لتحضير الكثير من المركبات العضوية. كذلك يمكن تحضير الألكانات بتفاعل هاليد ألكيل مع مركب جرينيارد، ويزداد فى هذه الحالة عدد ذرات الكربون.

$$RMgX + RX \longrightarrow R\text{-}R + MgX_2$$

جـ- تفاعل ورتز Wurtz.

حيث يتفاعل هاليد الألكيل فى وجود عنصر الصوديوم.

$$RX + RX + 2Na \longrightarrow R\text{-}R + 2NaX$$

وعند إستعمال هاليدى ألكيل مختلفين من حيث مجموعة الألكيل R, R` فهناك إحتمال لاكوين خليط من ألكانات مختلفة قد تكون R-R, R-R`, R`-R`.

٢- من الهيدروكربونات الغير مشبعة:

وذلك بمعاملتها بالأيدروجين حيث يتكون الأيدروجين المكربن المشبع المناظر.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

٣- من بعض الأحماض الكربوكسيلية بتسخينها مع الجير الصودى:

وتزال فى هذه الحالة مجموعة الكربوكسيل ونحصل على ألكان يقل فى عدد ذرات الكربون عن الحامض الأصلى.

$$R\,COONa \xrightarrow{NaOH} RH + Na_2CO_3$$

٤- بالتحليل الكهربائى لملح حامض عضوى (طريقه Kolbe):

$$R\,COONa \longrightarrow R\,COO^- + Na^+$$

$$2R\,COO^- \longrightarrow R\text{-}R + 2CO_2 + 2e^-$$

وزوج الإلكترونات $2e^-$ يتجه نحو القطب الموجب.

٥- طريقة Fisher -Tropsh:

يعتبر هذه الطريقة من الطرق الصناعية حيث نحصل بواسطتها على خليط من ألكانات يمكن لإستعماله كوقود. وفى هذه الطريقة يتفاعل غاز أول أكسيد الكربون مع الأيدروجين تحت ظروف معينة من الحرارة والضغط وعامل الملامسة.

$$nCO + (2n+1)H \longrightarrow CnH_2(n+2)$$

$$2CO + 3H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

الخواص الكيماوية:

لا تتأثر الألكانات بالأحماض المركزة مثل حامض الكبريتيك أو محلول البرمنجنات تحت الظروف العادية. فهى بصفة عامة ثابتة أو قليلة الميل للتفاعل Low reactivity ويرجع ذلك إلى أن الراوابط بين ذرات الكربون بين ذرات الكربون فى السلسلة من نوع سيجما Sigma كذلك فأن تماثل الجزىء يجعله عديم القطبية Non polar مما يؤدى إلى قلة مهاجمته بواسطة المتفاعلات الإلكتروفيلية أو النيكليوفيلية.

وعند إنقسام جزىء الألكان يحدث إنقسام متماثل Homolytic والتفاعلات من النوع الشقى أى تتكون الشقوق Radicals كما فى حالة تفاعل غاز الميثان مع الكلور. وكما سبق ذكره تتم التفاعلات بالإستبدال وليس بالإضافة.

١ – تأثير الهالوجينات:

تتفاعل الهالوجينات (الكلور، البروم واليود) مع الألكانات ولكن الفلور يعمل على هدم الألكانات.

والكلور أكثر الهالوجينات المذكورة ميلا للتفاعل يليه البروم ثم اليود وهذا الأخير يصعب معه سير التفاعل. ويتفاعل الكلور مع غاز الميثان فى وجود الحرارة أو الضوء طبقا للمعادلة الأتية.

$$Cl - Cl \xrightarrow{\text{ضوء}} Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

$$CH_4 + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + HCl$$

$$CH_3^{\cdot} + Cl - Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\cdot}$$

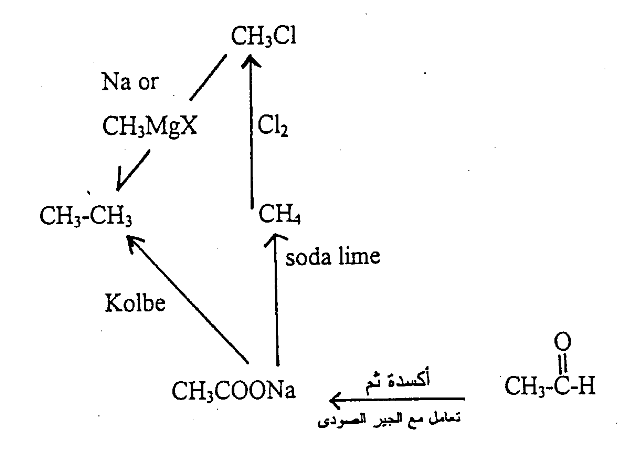
$$Cl. + Cl. \longrightarrow Cl_2$$

وقد سبق شرح الخطوات لهذا التفاعل حيث تتكون الشقوق الحرة.

٢ – تأثير درجات الحرارة العالية على الألكانات:

يمكن من بعض الألكانات ذات الوزن الجزيئى المرتفع الحصول على ألكانات ذاته الوزن الجزيئى الأصغر وذلك بمعاملتها بالحرارة تحت ظروف خاصة. وتستخدم هذه الطريقة للحصول على وقود ذات صفات مرغوبة ويسير التفاعل على أساس تكوين شقوق حرة Free radical ويحدث الكسر فى الجزىء بين ذرتى كربون (C-C) حيث أن طاقة الرابطة أقل من طاقة الرابطة بين كربون وأيدروجين. وتسمى هذه العملية بعملية التكسير Cracking وقد وجد أيضا أنه تتكون ألكانات مشبعة تحت ظروف خاصة من الحرارة والعوامل اللمسية

وتسمى هذه العملية بعملية إعادة التكوين أو Reforming ولتلك الألكانات المشـبعة أهميـة مـن حيث إستعمالها كوقود للألات.



شكل (١) الألكانات تحضيرها وتفاعلاتها

Alkenes or Olefins الألكينات

تمتاز الألكينات بوجود رابطة زوجية بين ذرتى الكربون فى الجزىء.

التسمية Nomenclature:

يشتق الإسم من الألكان المناظر Alkane بإستبدال المقطع (أن) بالمقطع (ين) فمثلا البروبان يشتق منه البروبين والبيوتان يشتق منه البيوتين.

Propane ⟶ Propene

Butane ⟶ Butene

ويشتق الإسم من أطول سلسلة كربونية تحتوى على الرابطة الزوجية ويلاحظ إبتداء الترقيم من الطرف القريب للرابطة الزوجية مع الدلالة برقم على ذرة الكربون التى توجد بها الرابطة الزوجية.

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3$$

4-methyl-2-pentene

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}\text{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}\text{-}CH_3$$

2-ethyl-3-methyl-1-butene

تحضير الألكينات:

يمكن تحضير الألكينات إما من مركبات مشبعة بإجراء تفاعل إزالة Elimination أو من مركبات مناظرة غير مشبعة بتفاعل إضافة كما سنوضح فيما يلى:

١ - تفاعلات إزالة:

أ- من الكحولات بإزالة جزىء ماء:

ويحدث ذلك بمعاملة الكحولات بحامض الكبريتيك فى درجة حرارة مناسبة (١٧٠°م) وتركيز مناسب من الحامض.

$$CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2\text{=}CH_2$$

ويعتبر الحامض هنا عامل مساعد. وعند شرح تفاعل الكحولات سنتناول توضيح ميكانيكية هذا التفاعل. ويمكن أيضا إزالة جزيء الماء من الكحولات بإمرار أبخرتها على أكسيد الألومنيوم فى درجة ٤٥٠°م فنحصل مثلا على الإيثيلين من كحول الإيثايل.

ب- من هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين:

وذلك بمعاملة هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين بالصودا الكاوية الكحولية فينزع بذلك جزيء حامض هالوجينى من هاليد الألكيل.

$$CH_3\text{-}CH_2I + NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + NaI + H_2O$$

جـ- من هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين المجاور:

فعند معاملة هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين المتجاور Vic. dihalide بالزنك يتكون أيدروجين مكربن غير مشبع.

$$CH_3\text{-}CHI\text{-}CH_2I + Zn \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + ZnI_2$$

٢- تفاعلات الإضافة:

تستعمل لذلك مركبات أستيلينية أى ذات رابطة ثلاثية بين ذرتى الكربون. فعند إضافة الأيدروجين لهذه المركبات إضافة جزئية Partial addition تتكون مركبات ذات رابطة زوجية.

$$CH{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2$$

الخواص الطبيعية:

الأفراد الأولى التى تحتوى على ٢-٤ ذرات كربون من الجزيء تكون غازية أما التى تحتوى على ٥-١٨ ذرة كربون فتكون سائلة وذلك تحت الظروف العادية من ضغط وحرارة أما المركبات التى تحتوى على أكثر من ١٨ ذرة كربون تكون صلبة. ويلاحظ أن درجة غليان الألكينات أقل بقليل عن درجة غليان الألكانات المناظرة، وهى بصفة عامة مركبات لا تذوب فى الماء.

الخواص الكيميائية:

بخلاف الألكانات فإن الألكينات Alkenes تحتوى على رابطة ثنائية فى الجزيء وتعتبر الرابطة الثنائية مجموعة فعالة. ومن المعروف أن الرابطة الثنائية بها إلكترونات باى Pi ذات القابلية الكبيرة للإنتقال Mobility فتكون بالتالى الألكينات أكثر قابلية للتفاعل من

الألكانات وتتم معظم التفاعلات بالإضافة ويمكن أن يهاجم جزىء الألكين بواسطة الإلكتروفيلات مثل H^+, Cl^+, R^+ كما سيوضح فيما بعد.

١ - تفاعلات الإضافة:

أ- التفاعل مع الأيدروجين:

عند معاملة الألكينات بالأيدروجين فى وجود عامل ملامسه يتكون الألكان المناظر.

$$CH_2=CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

ويتم هذا التفاعل فى وجود عامل ملامسه وحرارة وعوامل الملامسة الخاصة بالهدرجة Hydrogenation هى النيكل والبلاتين المجزأ ... إلخ.

ب- التفاعل مع الهالوجينات:

يتفاعل كل من الكلور والبروم بسهولة مع الألكينات. ولكن اليود يحتاج إلى عامل ملامسة ويتم معه التفاعل بسهولة.

$$CH_3\text{-}CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$$

(ثنائى بروموايثان)

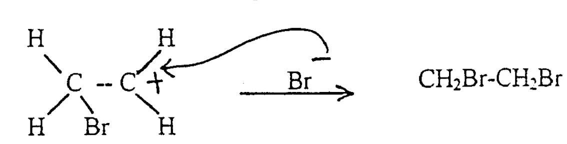
ويمكن تفسير ميكانيكية التفاعل بصورة مبسطة ومبدئية تبعا للخطوات الأتية:

١- عند إقتراب جزىء البروم من الألكين يحدث لأول نوع من القطبية حيث أن الكثافة الإلكترونية الموجودة على الرابطة الثنائية تعمل على طرد الإلكترونات فى جزىء البروم إلى الجهة البعيدة عن جزىء الألكين.

$$CH_2 = CH_2 + \overset{\delta^+}{Br} \text{--} \overset{\delta^-}{Br}$$

(جزىء بروم)

٢- يهاجم جزىء الإيثلين أو الألكين بواسطة Br^+ ويتكون مركب وسطى. ثم يهاجم أيون الكربونيوم المتكون بواسطة Br^- لتكوين المركب ثنائى الهاليد.



وهناك تفسيرا أكثر عمقا لميكانيكية هذا التفاعل لن نتناوله بالدراسة. وتعتبر إضافة البروم إلى المركبات الغير مشبعة من أهم الوسائل للكشف عن الألكينات فعند معاملة الألكينات

بالبروم يزول اللون البرتقالى لهذا الأخير نتيجة تفاعله مع الألكين. وعادة ما يذوب الألكين فى مذيب عضوى مثل رابع كلوريد الكربون ويضاف إليه البروم فيزول لونه.

جـ- التفاعل مع الأحماض الهالوجينية:

الأحماض الهالوجينية HCl, HBr, HI تتفاعل بالإضافة مع الألكينات فعند تفاعل حامض الهيدروبروميك مع البروبين يرتبط الأيدروجين بالكربون الغنى بالأيدروجين طبقا لقاعدة ماركونيكوف.

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH_3$$

وميكانيكية التفاعل توضح لنا كيفية حدوث التفاعل، فكما هو معروف أن مجموعة الميثايل تعتبر طاردة للإلكترونات. وعلى ذلك تتركز الكثافة الإلكترونية فى الطرف المضاد لمجموعة الميثايل.

$$CH_3\text{-}\overset{\delta^+}{C}H{=}\overset{\delta^-}{C}H_2$$

فيهاجم بروتون الأيدروجين (الناتج من حامض الهيدروبروميك) المنطقة ذات الكثافة الإلكترونية الكبيرة ثم يهاجم أيون البروم السالب (النيكيوفيلى) أيون الكربونيوم المتكون.

$$CH_3\text{-}\overset{\delta^+}{C}H{=}\overset{\delta^-}{C}H_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 \xrightarrow{Br^-} CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_3$$

وكما هو واضح فإن ناتج التفاعل يتفق مع قاعدة ماركونيكوف حيث تنص على إرتباط الأيدروجين بالكربون الغنى بالأيدروجين. وفى حالة الألكينات ذات الجزىء المتماثل كما فى حالة الإيثلين. فإن مهاجمة الجزىء تبدأ بواسطة بروتون الأيدروجين الناتج من الحامض المتفاعل. ثم يهاجم أيون الكربونيوم الناتج بواسطة البروم السالب.

$$\overset{\delta^-}{C}H_2{=}\overset{\delta^+}{C}H_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{Br^-} CH_3\text{-}CH_2Br$$

وسرعة التفاعل تختلف تبعا لإختلاف الحامض الهالوجينى

$$HCl < HBr < HI$$

د- التفاعل مع الماء فى وجود حامض الكبريتيك:

لايتفاعل الماء مباشرة مع الألكينات ولكنه يتفاعل فى وجود حامض الكبريتيك وتحت ظروف خاصة.

$$\overset{\delta^+}{CH_3\text{-}CH}=\overset{\delta^-}{CH_2} + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{OSO_3H}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_3 + H_2SO_4$$

ويسير التفاعل هنا أيضا طبقا لقاعدة ماركينكوف. ويلاحظ أن البروبين أعطى كحول ثانى أما الإيثيلين فهو الألكين الوحيد الذى يعطى كحول أول عند معاملته بالماء فى وجود حامض الكبريتيك.

هـ- التفاعل مع حامض الهيبوكلوروز (ClOH):

يحدث لحامض الهيبوكلوروز Hypochlorous إنقسام غير متجانس Heterolytic ويتكون Cl^+، OH^- وعند تفاعله مع الألكينات يهاجم Cl^+ جزىء الألكين أولا ثم يهاجم الأيون المتكون بواسطة OH^-.

$$\overset{\delta^+}{CH_3\text{-}CH}=\overset{\delta^-}{CH_2} + \overset{+\ -}{ClOH} \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_2Cl$$

٢- تفاعلات الأكسدة:

يمكن أكسدة الألكينات بطرق مختلفة. ويتوقف ناتج التفاعل على نوع المادة المؤكسدة وتركيزها ودرجة الحرارة. وبعض تفاعلات الأكسدة لها أهمية خاصة إذ أنها تؤدى إلى التعرف على مكان الرابطة الثانية فى الجزىء كما سيوضح.

أ- التفاعل مع البرمنجنات:

فى حالة تفاعل الألكينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم فى درجة حرارة الغرفة (عملية أكسدة) يتكون جليكول Glycol أى مركب به مجموعتى أيدروكسيل على ذرتى كربون متجاورتين.

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4} \underset{OH}{CH_2}\text{--}\underset{OH}{CH_2} \text{ (ethanediol)}$$

أما إذا كانت البرمنجنات مركزة وساخنة قد تتكسر الرابطة ويتكون كيتون أو ألدهيد تبعا لتركيب الألكين.

$$R_2C=CHR \longrightarrow R_2C=O + R\text{-}CHO$$

(Ketone) (aldehyde).

ب- الأكسدة بواسطة الأوزون:

يتفاعل غاز الأوزون O_3 مع الألكينات ويتكون مركب يسمى الأوزونيد Ozonide يتحلل الأوزونيد تحليلا مائيا ليعطى مركبات كيتونية وألدهيدية تبعا لمكان الرابطة الثنائية وتركيب الألكين من حيث المجاميع المحيطة بالرابطة الثنائية.

$$RR'C=CHR'' + O_3 \longrightarrow \text{أوزونيد} \longrightarrow RR'C=O + R''CHO$$

فإذا إتصل أيدروجين بالكربون الحامل للرابطة الثنائية أعطى هذا الجزىء من الألكين جزىء ألدهيد. أما إذا لم يتصل الكربون بأيدروجين فيعطى هذا الجزء من الألكين كيتون (إنظر للمعادلة السابقة).

٣- تفاعلات البلمرة:

عملية البلمرة عن إتحاد عدة جزيئات من مركب لتكوين مركب جديد ذات وزن جزيئى كبير Polymer حيث أن المقطع Poly معناه عديد و Mer معناه جزء فقد تتحد عدة جزيئات من الإيثيلين لتكوين مركب عديد الإيثيلين Polyethylene وهى عبارة عن نوع من البلاستيك.

ثنائى الألكينات Dienes

تتميز ثنائى الألكينات بوجود رابطتين زوجيتين بين ذرات الكربون فى الجزىء وهناك إختلاف بين خواص ثنائى الألكينات وخواص الألكينات العادية. بالإضافة إلى ثنائى الألكينات توجد ثلاثى وعديد الألكينات وسنختصر فى دراستنا هذه على ثنائى الألكينات.

وتبعا لوضع الروابط الثنائية تقسم ثنائى الألكينات إلى ثلاثة أقسام رئيسية.

أ- ثنائى الألكينات المتبادلة Conjugated:

حيث تكون الروابط الثنائية متبادلة كما فى المركب التالى:

$$CH_3\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH_2$$

(١، ٣ بنتاداين)

1,3-pentadiene

ب- ثنائى الألكينات المتجمعة أو المتجاورة Adjacent:

حيث تكون الرابطة الثنائية متجاورة كما فى حالة (١، ٢ بيوتادايـن)

$$CH_2=C=CH\text{-}CH_3$$

1,2 butadiene

وهذه المركبات تعيد ترتيب نفسها بحيث تكون مركبات ثنائية الألكينات من النوع المتبادل أو مركبات أستيلينية.

جـ- ثنائى الألكينات المنفصلة Isolated:

وتكون الروابط الثنائية متباعدة عن بعضها فى الجزىء وذلك كما هو موضح فى المركب ١، ٤ بنتاداين.

$$H_2C=CH\text{-}CH_2\text{-}CH=CH_2$$

وفى تسمية المركبات السابقة إتبعت طريقة IUPAC وتتبع نفس القواعد السابق ذكرها فى حالة الألكينات إلا أنها تتميز بوجود المقطع Diene ويستعمل رقمين للدلالة على موضع الرابطة الثنائية.

وخواص ثنائى الألكينات المنفصلة تكون متشابهة مع خواص الألكينات العادية ولكن ثنائى الألكينات المتبادلة تختلف فى خواصها عن الألكينات العادية. ويرجع ذلك إلى ظاهرة التردد حيث أن الروابط الثنائية تكون غير متمركزة فى مكانها كما هو مبين فى الرمز التالى للمركب ١، ٣ بيوتادين.

$CH_2=CH-CH=CH_2$

فمثلا يتفاعل ١، ٣ بيوتادايين مع جزىء من البروم ويتكون مركبين.

$CH_2Br-CHBr-CH=CH_2$ ، $CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$

٣، ٤ ثنائى برومو-١-بيوتين — ١، ٤ ثنائى برومو-٢-بيوتين

3,4-dibromo-1-butene — 1,4-dibromo-2-butene

(B) — (A)

وقد يفسر وجود المركب (A) بكمية سائدة على أساس أن ١، ٣ بيوتادايين يوجد فى أشكال ميزوميرية Mesomeric forms كما سبق ذكره. وبالتالى يمكن تمثيل الجزىء بأكثر من صيغة أو رمز وتختلف هذه الصيغ فى وضع الألكترونات.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \longleftrightarrow CH_2-\overset{+}{C}H=CH-\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{-}{C}H_2-CH=CH-\overset{+}{C}H_2$$

(C) — (B) — (A)

بلمرة المركبات ثنائية الألكينات من النوع المتبادل:

يمكن بلمرة البيوتادايين للحصول على المركبات ذات فائدة صناعية كبيرة مثل المطاط الصناعى والمطاط الطبيعى عبارة عن ناتج بلمرة الأيزوبرين Isoprene (٢ ميثايل بيوتادايين)

$$CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \qquad (-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2)_n -$$

٢ ميثايل بيوتادايين

2-methyl butadiene

<u>طرق تحضير ١، ٣ بيوتادين:</u>

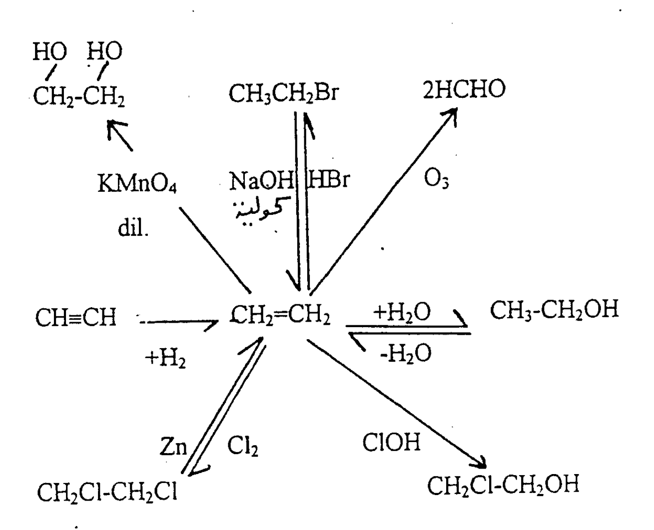
١- يحضر البيوتادين صناعيا بعملية تكسير Cracking للبيوتان العادى تحت ظروف خاصة.

٢- بنزع جزئين ماء من الكحولات ثنائية الأيدروكسيل المناسبة.

$$CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O} CH_2=CH-CH=CH_2$$

عديد الألكينات:

يعتبر البيتاكاروتين β-carotene من عديد الألكينات وهو مولد لفيتامين أ وهو يوجد فى الجزر والكثير من الخضروات ... إلخ. وسيدرس بالتفصيل فى مقرر الكيمياء الحيوية.



شكل (٢) الألكينات تحضيرها وتفاعلاتها

الألكاينات Alkynes

وتمتاز بوجود رابطة ثلاثية بين ذرتى كربون فى الجزىء. وتعرف أيضا بالإستيلينات Acetylenes نسبة إلى فرد فى المجموعة وهو الإستيلين. وتقسم الإستيلينات أو الألكاينات تبعا لخواصها الكيميائية إلى قسمين أساسيين.

أ- الألكاينات الحقيقية أو أحادية الإستبدال مثل $R-C\equiv C-H$

ب- الألكاينات ثنائية الإستبدال مثل $R-C\equiv C-R$

التسمية Nomenclature:

تسمى على أساس إشتقاق الإسم من الألكانات Alkanes المناظرة بإستبدال المقطع (ان) بالمقطع (اين). فمثلا بروبان ⟵ بروباين، بيوتان ⟵ بيوتاين.

Propane ⟶ Propyne Butane ⟶ Butyne

ويؤخذ فى الإعتبار الشروط السابق الإشارة إليها فى تسمية الألكينات Alkenes بخصوص الترقيم من الجهة القريبة من الرابطة الثلاثية.

$CH_3-CH_2-C\equiv CH$ — ١-بيوتاين — 1-butyne

$CH\equiv C(CH_3)-CH-CH_2-CH_3$ — ٣ ميثايل -١- بنتاين — 3-methyl-1-pentyne

تحضير الألكاينات:

لا توجد الألكاينات فى الطبيعة إلا فى حالات قليلة وتحضر فى المعمل بإحدى الطرق الآتية:

أولا: من هاليدات الألكيل ثنائية الهاليد:

أ- من هاليدات الألكيل ذات الهالوجين المتجاور Vicinal dihalide

وذلك بمعاملتها بأيدروكسيد البوتاسيوم الكحولى أى المذاب فى الكحول Alcoholic potassium hydroxide

$$CH_3-CHBr-CH_2Br + 2KOH \xrightarrow{Alc.} CH_3-C\equiv CH + 2KBr + 2H_2O$$

ب- من هاليدات الألكيل ذات الهالوجين التوأم Gemini dihalide:

وكلمة Gemini كلمة لا تينية معناها توأم فمعاملة هذه المركبات بالبوتاسا الكاوية الكحولية يتكون الألكاين.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr_2 + 2KOH \xrightarrow{Alc.} CH_3\text{-}C\equiv CH + 2KBr + 2H_2O$$

ثانيا: يمكن تحضير الأستيلين وهو أول فرد فى المجموعة بمعاملة كربيد الكالسيوم بالماء.

$$3C + CaO \longrightarrow CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 \text{ or } \begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix} > Ca + 2H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

ثالثا: من الإستيلين يمكن تحضير الأفراد التالية له فى السلسلة وذلك بزيادة عدد ذرات الكربون فى الجزىء. ويتم ذلك بإستبدال ذرة أو ذرتى أيدروجين بمجموعة أو مجموعتى ألكيل:

$$2HC\equiv CH + 2Na \longrightarrow 2HC\equiv CNa + H_2$$

$$HC\equiv CNa + R'X \longrightarrow H\text{-}C\equiv C\text{-}R' + NaX$$

و RX عبارة عن هاليدات ألكيل CH_3I وتسمى العملية السابقة بعملية الألكله Alkylation أى إضافة مجموعة ألكيل.

الخواص الطبيعية:

الألكاينات شحيحة الذوبان فى الماء ولكن نسبة ذوبانها أكبر من الألكينات المناظرة وتتدرج خواصها من حيث وجودها فى الحالة الغازية أو السائلة أو الصلبة تبعا لزيادة عدد ذرات الكربون فى الجزىء. فالأفراد الأولى حتى البيوتاين تكون غازية. وترتفع عادة درجة غليان الألكاينات من ١٠–٢٠°م عن الألكينات المشابهة لها فى الوزن الجزيئى والأستيلين غاز قليل الذوبان فى الماء ولكنه يذوب بنسبة أكبر فى الأسيتون.

الخواص الكيماوية:

هناك خواص تراجع لوجود الرابطة الثلاثية بين ذرتى كربون وهى خاصة مشتركة لجميع الألكاينات ويرجع إليها تفاعلات الإضافة وهناك خواص أخرى ترجع إلى وجود الأيدروجين المجاور للرابطة الثلاثية $R\text{-}C\equiv H$ وهذه الخواص تشمل فقط الألكاينات الحقيقة.

وجدير بالملاحظة أن بعض المركبات ذات الرابطة الثلاثية (أستيلينية) أقل قابلية للتفاعل من الألكينات (رابطة ثنائية) المناظرة وذلك بالنسبة لبعض المركبات الإلكتروفيلية. ويرجع ذلك إلى أن الرابطة الثلاثية طولها ١,٢٠ أنجستروم أقصر من الرابطة الثنائية (١,٣٥ أنجستروم) وبالتالى فإن الأفلاك تكون أكثر تراكبا مما يؤدى إلى أن الرابطة باى π تكون فى الأستيلينات أقوى من مثيلتها فى الألكينات والخواص التالية مميزة لجميع الألكاينات.

تفاعلات بالإضافة:

أ- مع الأيدروجين فى وجود عامل ملامسة يتكون الألكين ثم الألكان المناظر.

$$HC{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3\text{-}CH_3$$

وفى هذه الحالة تكون الرابطة الثلاثية أكثر فاعلية من الرابطة الثنائية وبالتالى يمكن التحكم فى درجة إضافة الأيدروجين Hydrogenation ويمكن تحويل الألكاينات إلى ألكينات. كذلك عند معاملة بعض الإستيلينات بالعوامل المختزلة مثل أيدريد الليثوم والألومنيوم ($LiAlH_4$) فتؤثر هذه على الرابطة الثلاثية ولا تختزل الرابطة الثنائية. فيمكن تحويل الألكاينات إلى ألكينات.

ب- مع الهالوجينات:

يتفاعل جزىء من الألكاينات مع جزيئين من الهالوجين لتكوين مركب رباعى الهالوجين.

$$CH{\equiv}CH + 2Br_2 \longrightarrow CHBr_2\text{-}CHBr_2$$

فمن الأستيلين يمكن الحصول على رباعى بروميد الإيثان وميكانيكية هذا التفاعل تشبه ميكانيكية تفاعل الهالوجين مع الألكين (إضافة إلكتروفيلية) وفى هذه الحالة ينطبق ما سبق الإشارة إليه من أن الرابطة الثلاثية أبطأ فى تفاعلها عن الرابطة الثنائية.

جـ- مع الأحماض الهالوجينية:

تتفاعل الأستيلينات مع الأحماض الهالوجينية تبعا لقاعدة ماركونيكوف.

$$R\text{-}C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow R\text{-}CBr{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} R\text{-}CBr_2CH_3$$

والناتج عبارة عن مركب ثنائى الهالوجين من النوع التوأم Gem. dihalide ويمكن بهذه الطريقة الحصول من الإستيلين على كلوريد الفينايل Vinyl halide $H_2C{=}CHCl$ و يستعمل كبادىء فى البلمرة لتكوين مركبات ذات وزن جزيئى كبير.

د- التفاعل مع الماء:

تتفاعل الأستيلينات مع الماء فى وجود عامل ملامسة مثل أملاح الزنبقيك حيث يضاف جزىء الماء إلى الأستيلينات.

$$HC\equiv CH + HOH \longrightarrow H\text{-}\underset{\mid \atop OH}{C}{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_3\text{-}CHO$$

والصورة الإينولية Enol form تعنى وجود رابطة ثنائية (en) ومجموعة كحولية (ol) والمركب الناتج غير ثابت حيث تنتقل ذرة الأيدروجين المتصلة بالكربون الحامل للأيدروكسيل ويتكون ألدهيد أو كيتون. والإستيلين فقط يعطى ألدهيد أما باقى الإستيلينات أو الألكاينات فتعطى كيتون لوجود مجموعة ميثايل متصلة بالكربون.

$$CH_2{=}\underset{\mid \atop OH}{C}\text{-}H \rightleftharpoons CH_3\text{-}CHO \quad \text{(ألدهيد)}$$

$$CH_3\text{-}\underset{\mid \atop OH}{C}{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 \quad \text{(كيتون)}$$

وعملية إضافة الماء إلى الإستيلينات من العمليات الهامة إذ يمكن تحضير الأسيتالدهيد $CH_3\text{-}CHO$ وهو مركب أساسى لتخليق الكثير من المركبات كما سيوضح فى حينه.

٢- أكسدة الألكاينات:

المركبات ذات الرابطة الثلاثية عادة ما تقاوم الأكسدة أكثر من الألكينات (رابطة ثنائية)، إلا أنه فى حالة إستعمال المؤكسدات القوية تتكسر الرابطة ويتكون حامضين.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2 \xrightarrow{O_3 + H_2O} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + CH_3\text{-}COOH$$

والأستيلين يحترق معطيا حرارة مرتفعة ويستعمل لذلك لقطع المعادن واللحام.

٣- البلمرة Polymerization:

تتبلمر الإستيلينات ولكن لا تتعدى درجة البلمرة عادة ثلاثة أو أربعة وحدات. فمثلا يمكن من الإستيلين تحضير البنزين العطرى وذلك بالتسخين تحت ظروف خاصة.

$$3\ HC\equiv CH \longrightarrow C_6H_6$$

خواص كيماوية مميزة للإستيلينات الحقيقية:

الخواص السابق ذكرها من حيث التفاعل مع الأيدروجين والهالوجينات ... إلخ تنطبق على على الإستيلينات الحقيقية والغير حقيقية ولكن الخواص التالية تتميز بها الإستيلينات الحقيقية فقط ($RC\equiv CH$).

١ – إستبدال الأيدروجين المرتبط بذرة الكربون ذات الرابطة الثلاثية:

أ– إستبدال الأيدروجين بمعدن:

فيمكن إستبدال الأيدروجين بالنحاس وذلك بمعاملة الألكاينات المناسبة بكلوريد النحاسوز النشادرى. فنحصل على مشتق النحاس R-C≡C-Cu.

وعند تفاعل الإستيلينات الحقيقية مع مركب جرينيارد يتكون مشتق الماغنسيوم ويكون شديد الميل للتفاعل حيث يعطى كربانيون.

$$R\text{-}C\equiv CH + R'MgX \longrightarrow R\text{-}C\equiv CMgX + R'H$$

$$R\text{-}C^{\delta-}\equiv C MgX^{\delta+} \longrightarrow R\text{-}C\equiv \ddot{C}^{-}$$

$$R\text{-}C\equiv \ddot{C}^{-} + R'^{+}\text{-}X^{-} \longrightarrow R\text{-}C\equiv CR' + X^{-}$$

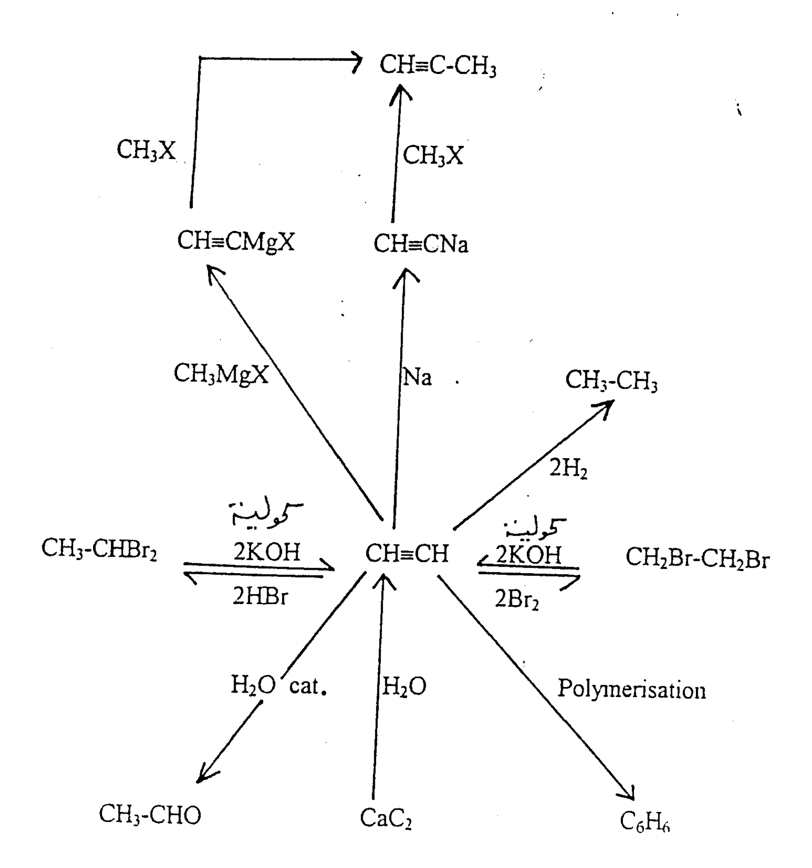
٢ – التفاعل مع الألدهيدات والكيتونات:

مشتق الصوديوم أو الماغنسيوم للإستيلينات يتفاعل بالإضافة مع الألدهيدات أو الكيتونات. وتتكون كحولات إستيلينية أى مركب يحتوى على مجموعة أيدروكسيل مميزة للكحولات ورابطة ثلاثية مميزة للإستيلينات. ويتكون من مشتق الصوديوم أو الماغنسيوم للإستيلينات أيون كربانيون يهاجم الكيتون.

$$R\text{-}C\equiv \ddot{C}^{-} + \overset{\delta+}{C}R_2{=}\overset{\delta-}{O} \longrightarrow R\text{-}C\equiv C\text{-}CR_2\text{-}\ddot{O}^{-} \xrightarrow{+H_2O} {}^{-}OH + R\text{-}C\equiv C\text{-}CR_2\text{-}OH$$

وأمكن على هذا الأساس بإستعمال العوامل اللمسية المناسبة إنتاج ١، ٣ بيوتاداين من الفومالدهيد والإستيلين حيث يتكون كمرحلة أولى المركب ٢ بيوتاين ١، ٤ داى أول (أى ثنائى الأيدروكسيل) وبمعاملة هذا الأخير بالأيدروجين ونزع جزيئين من الماء نحصل على ١، ٣ بيوتادابن.

$$HCHO + HC\equiv CH + HCHO \longrightarrow OH\text{-}CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2OH \xrightarrow{2H_2} HOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O} CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2$$



شكل (٣) الألكاينات تحضيرها وتفاعلاتها.

أسئـــــــلة

١) أى من المركبات التالية تكون فيه جميع الروابط فى مستوى واحد.

1- $CH_2=CH-CH=CH_2$
2- $CH=CH-CH_2-CH=CH_2$
3- $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$
4- $CH_2=CH-CHO$

٢) بين كيف يحدث كل من الهجن sp, sp^2, sp^3

٣) على أساس مهاجمة المركب الأول بواسطة الثانى بين نوع ميكانيكية التفـاعل (إسـتبدالى – نيكليوفيلى – إلكتروفيلى – تفاعل شقى).

1- $\overset{\delta^+}{R}-\overset{\delta^-}{Br} + \overset{+}{K}\overset{-}{CN} \longrightarrow R-CN$

2- $R-Br + \overset{\delta^-}{R}-\overset{\delta^+}{Br} \longrightarrow R-R$

3- $C_6H_6 + R-Cl \longrightarrow C_6H_6-R$

4- $CH_3-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl$

5- $R-Br + CH_3-\overset{-}{O}-\overset{+}{Na} \longrightarrow R-O-CH_3$

6- $\overset{\delta^-}{R}-\overset{\delta^+}{MgCl} + HCl \longrightarrow R-H$

٤) ما تأثير الماء فى وجود عامل ملامسة مناسب على كل من :

١- الإستيلين ٢- مثيل الإستيلين (بروبابين)

٥) كيق يمكنك إجراء التحويلات الأتية:

أ- ميثان ⟵ أستيلين
ب- أستيلين ⟵ مثيل أستيلين
جـ- ايثاين ⟵ داى ايثايل إستيلين
د- ايثان ⟵ ايثاين

٦) أكتب الرمز البنائى لكل من:

a) 2,2,3,3-tetra methyl pentane
b) 3,4-dimethyl 4-ethyl heptane
c) 2,2,4-trimethyl pentane
d) 2,2-dimethyl-2-butene
e) 3,6-dimethyl-1-octene
f) 2,4,4-trimethyl-2-pentene

٧) خليط من ١-كلوروبيوتان، ١ كلورو-٢ميثيل بروبان بنسبة ١ : ١ - عومل بالصوديوم - ماهى الهيدروكربونات الناتجة.

٨) ما النواتج الأساسية لمعاملة كل من المركبات التالية بالبوتاسا الكحولية:

أ) ١-كلورو بيوتان ب) ٢-كلورو بيوتان

جـ) ٣-كلورو-٢-ميثايل بيوتان د) ٢-كلورو ٢،٣ ثنائى ميثيل بيوتان

٩) وضح طريقة لتحضير البروبين من البروبان وإذا طبقت نفس الطريقة على البيوتان العادى فهل نحصل على مركب واحد أو أكثر من مركب.

١٠) ما هى نواتج معاملة كل مركب من المركبات التالية بواسطة HI.

أ) ١-بنتين ب) ٢-بنتين

جـ) ٢-ميثايل-١-بيوتين د) ٣-ميثايل-١-بيوتين

١١) ما المركب الذى يتفاعل مع مركب ذو رابطة ثنائية ليعطى:

أ) ٣-برومو-٢-ميثايل بيوتان. ب) ٣-كلورو-٢-ميثايل بروبين

جـ) $CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}COOH$ د) ClCH2-CHCl-CH2Cl

هـ) $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH_3$

١٢) ما ناتج معاملة المركب 1,3,5 Hexatriene بالأوزون ثم التحليل المائى.

١٣) كيف يمكنك من ٢-برومو بنتان الحصول على ٦ مركبات مختلفة.

١٤) أكمل المعادلة التالية:

a) $CH_3\text{-}CH_2MgBr$ + ... $\longrightarrow$ $CH_3\text{-}CH_2COOH$ +

b) $CH_3\text{-}CH_2MgBr$ + ... $\longrightarrow$ $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ +

c) $CH_3\text{-}CH_2MgBr$ + ... $\longrightarrow$ $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ +

d) $CH_3\text{-}CH_2MgBr$ + ... $\longrightarrow$ $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ +

١٥) أذكر ثلاث تفاعلات إستبدالية وثلاث بالإضافة يشترك فيها أحد مركبات جرينيارد.

١٦) من الإيثان كيف تحصل على :

1)Butanone 2) Ethanal 3) Methane 4) Propanone

١٧) كيف تجرى التحويلات التالية:

1) Acetylene $\longrightarrow$ Chloroform

2) Acetylene $\longrightarrow$ Diethyl acetylene

3) Ethanoic $\longrightarrow$ 2-methyl-2-propanal

المشتقات الهالوجينية للأيدروجينات المكربنة
Alkyl halides

تعتبر هاليدات اللكيل من أهم المركبات فى الكيمياء العضوية وترجع أهميتها الى دورها الهام فى تحضير معظم المركبات العضوية:

وتختلف هذه المركبات عن بعضها البعض فى التشبع وعدم التشبع، وفى عدد ذرات الكربون المكونة لجزيئاتها وكذلك تختلف فى موضع ذرات الهالوجين واعداد هذه الذرات فهناك مشتقات أحادية الهالوجية وأخرى عديدة الهالوجين.

التسمية Nomenclature :

تستعمل الطريقة السابق الأشارة اليها تبعا لنظام IUPAC مع ملاحظة ابتداء الترقيم فى السلسلة من الناحية القريبة من ذرة الهالوجين.

CH_3-CHCl-CH_2-CH_2-CH_3
2-chloropentane (٢-كلوروبنتان)

CH_3-$CHCl_2$
1, 1-dichloroethane

CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_3
2-chloro-2-methyl propane

هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين : Alkyl monohalogene

رمزها العام ($C_nH_{2n+1}X$) وهى تنقسم الى هاليدات الألكيل الأولية primary ، ثانوية Secondary، ثلاثية Tertiary.

CH_3-CH_2Br
Primary

CH_3-CH(Br)-CH_3
Secondary

CH_3-C(CH_3)(Br)-CH_3
Tertiary

طرق تحضير هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين:

١- من الكحولات :

حيث تحضر هاليدات الألكيل بتأثير الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الفوسفور أو ميثونيل كلوريد على الكحولات.

$$CH_3\text{-}CH_2OH + HCl \xrightarrow[heat]{ZnCl_2} CH_3\text{-}CH_2Cl + H_2O$$

ويلاحظ أن الكحولات الثالثية أنشط من الثانية والأخيرة أنشط من الكحولات الأولى:

$$CH_3\text{-}Ch_2OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

$$CH_3\text{-}CH_2OH + SOCl_2 \xrightarrow{pyridine} CH_3\text{-}CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

وميكانيكية هذه التفاعلات كالتالى:

$$R\ddot{O}H + HX \longrightarrow R\overset{+}{\ddot{O}}H_2 + X^-$$

$$R\overset{+}{\ddot{O}}H_2 \longrightarrow R^+ + H_2O$$

$$R^+ + X^- \longrightarrow RX$$

حيث أن الأستبدال فى هذا التفاعل نيوكلوفيلى Nucleophilic substitution

٢- من الألكينات :

وذلك بتفاعل الأضافة بين الأحماض الهالوجينية والألكينات تبعا لقاعدة ماركونيكوف (انظر تفاعلات الألكينات).

$$RCH{=}CH_2 + HX \longrightarrow RCH_2X\text{-}CH_3$$

٣- من الأحماض العضوية :

عند معاملة أملاح الفضة أو البوتاسيوم أو الزنبق بالكلور أو البروم فأنه يعطى هاليد ألكيل ويلاحظ أن هاليد الألكيل الناتج أقل من الحمض العضوى المستعمل بذرة كربون.

$$RCOOAg + Br_2 \longrightarrow RBr + AgBr + CO_2$$

الخواص الطبيعية :

تغلى هاليدات الألكيل فى درجة أكبر من الألكانات المشابهة ذات الوزن الجزىء المشابه. ويرجع ذلك الى قطبية جزىء هاليدالالكيل فيحدث تجاذب بين الجزيئات وبالتالى

ترتفع درجة غليانها عن المركبات المشابهه عديمة القطبية. وكلما ارتفع الوزن الذرى للهالوجين الداخل فى هاليد الألكيل كلما ارتفعت درجة غليان المركب فيوديد الميثايل (الوزن الذرى لليود ١٢٧) يغلى فى درجة ٤٢,٦°م بينما يغلى كلوريد الميثايل (الوزن الذرى للكلور ٣٥,٥) فى درجة ٢٤°م أما الكثافة فتزداد عامة بزيادة الهالوجين فى المركب وتنقص بزيادة وزن الألكيل فكثافة يوديد الميثايل ٢,٣ بينما كثافة يوديد البيوتايل العادى ١,٦. لا تذوب هاليدات الألكيل فى الماء بالرغم من قطبية جزيئاتها ويرجع ذلك الى عدم قابليتها لتكوين رابطة أيدروجينة مع الماء المحيط بها ولكن هاليدات الألكيل تذوب فى كثير من المذيبات العضوية. وكلوريد الميثايل يستعمل للتبريد وكلوريد الأيثيل كمخدر فى بعض الحالات أما رابع كلوريد الكربون (CCl_4) فيستعمل لأطفاء الحرائق.

الخواص الكيماوية :

١- تفاعلات الأزالة Elimination reactions :

عند معاملة بعض هاليدات الألكيل بالبوتاسا أو الصودا الكاوية Alcoholic sodium hydroxide يتكون ألكين.

ويمكن توضيح سير التفاعل بصورة مبسطة على أساس أن أيون الأيدروكسيل (النيوكلوفيلى) ينزع الأيدروجين الموجود فى الوضع ألفا بالنسبة للهالوجين.

$$:\ddot{O}H^- + H\text{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}\text{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}\text{-}Br \longrightarrow \underset{H}{\overset{H}{C}}=\underset{H}{\overset{H}{C}} + H_2O + :\ddot{Br}:^-$$

فبعد نزع الأيدروجين من الوضع ألفا فان الكترون التكافؤ الحر للكربون ينتقل بين ذرتى الكربون مكونا رابطة ثنائية وينفصل أيون البروميد.

٢- تفاعلات الأستبدال Substitation reactions :

وفيها تهاجم ذرة الكربون ألفا بواسطة النيكلوفيل ليحل محل الهالوجين.

$$\overset{\delta^+}{R}-\overset{\delta^-}{X} + \ddot{N}^- \longrightarrow R-N + X$$

والأمثلة التالية توضح بعض التفاعلات الأستبدالية الهامة لهاليدات الألكيل.

(أ) تفاعل ورتز Wurtz:

تتفاعل هاليدات الألكيل مع فلز الصوديوم فى الأثير الجاف تعطى بارفينات بها ضعف عدد ذرات الكربون.

$$2\ CH_3\text{-}CH_2I + 2\ Na \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2\ NaI$$

(ب) مع أيدروكسيد الفضة :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع أيدروكسيد الفضة وتعطى الكحولات.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + AgOH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + AgCl$$

(ج) مع الصودا أو البوتاسا المائية :

$$CH_3\text{-}CH_2X + KOH \xrightarrow{\text{مائية}} CH_3\text{-}CH_2OH + KX$$

$$H\ddot{O}:^- + R\text{-}CH_2\text{-}X \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}R + X^-$$

(د) تفاعل Williamson:

تفاعل هاليدات الألكيل مع أيثوكسيد الصوديوم (مشتق الصوديوم للكحول) يعطى الأيثيرات.

$$C_2H_5Br + C_2H_5O^-Na^+ \longrightarrow \underset{\text{Diethyl ether}}{C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5} + NaBr$$

حيث يعمل أيون أيثوكسيد كينوكليوفيل.

(هـ) تفاعل كليانى Kiliani:

تتفاعل هاليدات الألكيل مع ايون السيانيد $^-\ddot{C}\equiv N$ (سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم فى الكحول) فتعطى النتريلات.

$$RCH_2X + {}^-\ddot{C}\equiv N \longrightarrow RCH_2\text{-}C\equiv N + X^-$$

حيث يمكن تحليل النتريلات مائيا لأعطاء الأحماض العضوية.

$$RCH_2\text{-}C\equiv N \xrightarrow{2\ H_2O} RCH_2\text{-}COONH_4$$

$$RCH_2\text{-}COONH_4 \xrightarrow{HCl} RCH_2\text{-}COOH + NH_4Cl$$

(و) مع الأمونيا والأمينات :

$$RCH_2X + :NH_3 \longrightarrow RCH_2\text{-}NH_2 + HX$$

$\downarrow R'X$

$$HX + R\text{-}CH_2\text{-}N(R''')\text{-}R' \xleftarrow{R'''X} RCH\text{-}NHR' + HX$$

Tertiary amines — Secondary amines

ميكانيكية التفاعل :

$$H_3N: \; \underset{R}{CH_2}\text{-}X \longrightarrow H_3\overset{+}{N}\text{-}\underset{R}{CH_2}I \longrightarrow RCH_2\text{-}NH_2 + HI$$

(ز) تحضير النتروألكانات :

تفاعل هاليدات الألكيل مع نتريت الفضة فى وجود الكحول.

$$O{=}N\text{-}O^- \longrightarrow \underset{CH_3}{CH_2}\text{-}I \longrightarrow O{=}N\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + I^-$$

Ethyl nitrite

$$\overset{O}{\underset{^-O}{\nearrow}}N\text{:} \longrightarrow \underset{CH_3}{CH_2}\text{-}I \longrightarrow \overset{O}{\underset{^-O}{\nearrow}}N\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + I^-$$

فتعطى خليط من النتريت والنترات.

المركبات عديدة الهالوجين **:Poly halides**

المركبات المحتوية على ذرتى هالوجين متصلتين بذرتى كربون متجاورتين تسمى ثنائى الهالوجين المجاور Vicinal (vic.) أما المحتوية على ذرتى هالوجين متصلة بذرة كربون واحدة تسمى ثنائى الهالوجين التوأم Gemini (gem.).

(vic.) $CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$ ، $CH_3\text{-}CHCl_2$ (gem.)

وتحضر هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين المجاور بتفاعل الأضافة للهالوجين مع الألكين.

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\text{-}CH_2Br$$

وخواص هذه المركبات متشابهة لخواص هاليدات الألكيل الأحادية أما تحضير هـاليدات اللكيل ثنائية الهالوجين التوأم فيتم بتفاعل الألدهيات والكيتونات مع خامس هاليد الفوسفور.

$$CH_3\text{-}C(=O)H + PCl_5 \longrightarrow CH_3\text{-}CHCl_2 + POCl_3$$

ويمكن التفرقة بين هاليدات اللكيل المجاورة والتوأم بتفاعلها مع الصودا الكاوية.

$$CH_3\text{-}CHCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow CH_3\text{-}C(=O)\text{-}H + H_2O + NaCl$$

$$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl + 2\,NaOH \longrightarrow CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}OH + 2\,NaCl$$

حيث تعطى هـاليدات الألكيل التوأم ألدهيد أو كيتون بينمـا المجـاورة فأنهـا تعطـى ثنـائى الهيدروكسيل.

Aromatic halides الهاليدات العطرية

مثل الكلوروبنزين وثنائى كلوروبنزين

Cl Cl Cl

وتختلف فى خواصها عن هاليدات اللكيل أو الهـاليد علـى السلسلة الجانبية وفـى هـذه الحالة تسلك سلوك هاليدات اللكيل.

تحضيرها :

وتحضر بامرار غاز الكلور فى البنزين علىدرجـة حـرارة الغرفـة وفـى وجـود عـامل مساعد مثل كلوريد الألومنيوم أو الحديد.

$$C_6H_6 + Cl\text{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} [C_6H_6Cl]^{+} + AlCl_4^{-}$$

حيث يقوم العامل المساعد بجذب الألكترونات المكونة للرابطة فى غاز الكلور حيث تنتقل الألكترونات الى المدار الفارغ للألومنيوم (Py، Pz) $3P$ وبالتالى يقوم البنزين باعطاء الكترونات لذرة من ذرات الكلور لأشباع نقص الألكترونات منها. بعد ذلك يتفاعل أيون الكربونيوم للبنزين مع $AlCl_4$.

$$C_6H_6Cl^+ + AlCl_4^- \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl + AlCl_3$$

ويخرج العامل المساعد ثانية فى التفاعل.

هاليدات الالكيل الغير مشبعة

هاليدات الأليل مثل كلوريد الأليل $CH_2=CH-CH_2-Cl$ Allyl chloride يعتبر من المركبات العضوية الهامة المحتوى عل ذرة هاليد (كلور) وسلسلة كربونية غير مشبعة. ويحضر من البروبين بمعاملته بالكلور فى وجود حرارة مرتفعة.

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[500°C]{Cl_2} CH_2Cl-CH=CH_2$$

ويلاحظ تحت هذه الظروف أن الكلور أتصل بالكربون الطرفى ولم يتحد مع الرابطة الزوجية وتكون بذلك كلوريد الأليل ٣-كلورو-١-بروبين وكلوريد الأليل له نشاط كيميائى أكبر من كلوريد البروبان المناظر له. فيتحلل بسهولة فى وجود الوسط المناسب ويعطى كحول الأليل $HO_2HC-CH=CH_2$ والمركبات مثل هاليد الأليل التى لها ذرة هالوجين فى الوضع ١ بالنسبة لرابطة ثنائية فى الوضع ٣-٤ تكون أنشط (انظر الرمز التالى)

$$\underset{4}{CH_2} = \underset{3}{CH} - \underset{2}{CH_2}\ \underset{1}{Br}$$

ولكن المركبات مثل $CH_2=CH-CH_2-CH_2Cl$ فلا يكون للهالوجين نشاطا غير عاديا. كذلك فان هاليد الفينايل $CH_2=CHCl$ Vinyl halide يكون قليل النشاط بالنسبة الى هاليدات الألكيل الأخرى فلا يتفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم أو السيانيد ..... الخ.

المركبات العضوية الفلزية

Organo-metallic compounds

يطلق اسم المركبات العضوية الفلزية على المركبات التى يرتبط فيها الفلز بذرة الكربون مباشرة. وعلى ذلك فالمركب R-C=C-Na يعتبر من ضمن المركبات العضوية الفلزية بينما كحولات الصوديوم RONa وخلات الصوديوم R-COONa لا تعتبر من ضمن هذه المركبات.

وتعتبر المركبات العضوية لفلز الماغنسيوم من اهم هذه المركبات — Organo magnesium compounds وتعرف هذه المركبات بمركبات جرينيارد Grignard reagents وتعتبر مركبات جرينيارد من أهم المركبات العضوية نظر لأستعمالها فى تحضير الكثير من المركبات وقد منح أول من خلقها وهو العالم الفرنسى Victor Grignard جائزة نوبل سنة ١٩١٢م. والرمز العام لمركبات جرينيارد هو R MgX حيث R تعتبر أى مجموعة ألكيل أما X فعبارة عن الهالوجين. ويعتبر البروم من أنسب الهالوجينات لتكوين مركبات جرينيارد والرمز العام RMgX يعتبر رمزا مبسطا اذ أن الرمز الحقيقى أكثر تعقيدا.

التسمية :

تسمى مركبات جرينيارد بصفة عامة هاليد ألكيل الماغنسيوم Alkyl magnesium halide والرمز الأتى يبين كيفية التسمية.

$$CH_3MgI$$

يوديد ميثايل الماغنسيوم

تحضيرها :

تحضر بوضع قطع الماغنسيوم فى الأثير الجاف ثم يضاف نقطة فنقطة هاليد الألكيل المناسب مع التقليب. وحرارة التفاعل ترفع درجة حرارة الأثير حتى الغليان (٣٥°م) والماغنسيوم يذوب تدريجيا. ونحصل بذلك على مركب جرينيارد مذابا فى الأثير ولا يفصل فى هذه الحالة من محلوله بل يستعمل كما هو.

والأثير المستعمل هو ايثايل أثير. ويجب اجراء جميع التفاعلات السابقة فى غياب الماء فالأثير يجب أن يكون مطلقا. كذلك جميع الدوات يجب أن تكون جافة تماما.

الخواص الكيماوية :

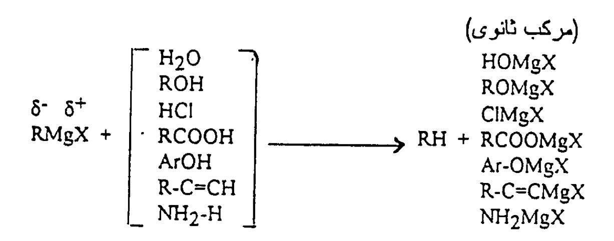
تتفاعل مركبات جرينيارد أما بالأستبدال Substitution أو بالأضافة Addition وتعتبر تفاعلات الأضافة من أهم التفاعلات.

١- التفاعلات الأستبدالية Substitution reactions:

المعادلة الأتية توضح كيفية حدوث التفاعلات الأستبدالية.

$$\overset{\delta-\ \ \delta+}{R - MgX} + \overset{\delta-\ \delta+}{A - H} \longrightarrow RH + AMgX$$

و A-H يمثل أى مركب به أيدروجين قابل للأحلال أو مرتبط بعنصر له سالبية مثل الماء الكحولات الأحماض العضوية والغير عضوية، الأمونيا والألكاينات الحقيقية. فعند تفاعل مركب جرينيارد مع أحد المركبات المشار اليها يتكون هيدروكربون مكون من الألكيل المرتبط بمركب جرينيارد كما هو موضح فى الأمثلة الأتيه:



أما المركبات الثنوية الناتجة فمعظمها لا فائدة منها حيث أنها تتحلل مائيا. كما هو موضح فى المعادلة الأتية :

$$AMgX + HOH \longrightarrow AH + XMgOH$$

والمركب الثانوى الممكن الأستفادة منه هو ناتج من التفاعل مع الألكينات R-C≡C-MgX حيث يعتبر مشتق جديد لمركب جرينيارد (جزء الألكيل فيه عبارة عن -R-C≡C) وسبق الأشارة الى ذلك فى الألكاينات. ويتفاعل مركب جرينيارد أيضا مع هاليدات الألكيل ويتكون هيدروكربون مناسب يزيد فيه عدد ذرات الكربون عن هاليد الألكيل وتعتبر طريقة لتحضير هيدروكربونات يزيد فيها عدد ذرات الكربون.

$$\overset{\delta^-}{R}\text{-}\overset{\delta^+}{MgX} + \overset{\delta^+}{R'}\text{-}\overset{\delta^-}{X} \longrightarrow R\text{-}R' + MgX_2$$

٢- تفاعلات الأضافة Addition reactions:

تعتبر من التفاعلات الهامـة لمركبـات جرينيـارد اذ يمكـن علـى أساسـها تخليق بعض المركبات العضوية وزيادة عدد ذرات الكربون فى الجزىء. فتتفاعل مـع المركبـات المحتويـة على مجموعة الكربونيل فعالة $>C=O$ مثل الألدهيدات والكيتونـات وتتفـاعل كذلك مـع المركبات المحتوية على مجموعة $-C\equiv N$

ويمكن توضيح التفاعل بالأضافة فى المعادلة الأتية :

$$RMgX + >C=O \longrightarrow R\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}OMgX \xrightarrow{H_2O} R\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}OH + XMgOH$$

فتتفاعل مركبات جرينيارد مع الفورمالدهيد وتعطى كحولات أولى ومع باقى الألدهيدات فتعطى كحولات ثانية. أما مع الكيتونات فتعطى كحول ثالث ومع ثانى أكسيد الكربون يتكون حامض عضوى كما هو مبين فى المعادلات الأتيه أما المركب XMgOH فقد أهمل فى المعادلة.

$$HCHO + R'MgX \longrightarrow R'CH_2OH \quad \text{كحول أول}$$

$$R\text{-}CHO + R'MgX \longrightarrow R\text{-}\overset{H}{\underset{R}{C}}\text{-}OH \quad \text{كحول ثانى}$$

$$R\text{-}CO\text{-}R + R'MgX \longrightarrow R\text{-}\overset{R}{\underset{R}{C}}\text{-}OH \quad \text{كحول ثالث}$$

$$O=C=O + R'MgX \longrightarrow R\text{-}COOH \quad \text{حامض}$$

وشرح هذه التفاعلات بالتفصيل مبين فى الجزء الخص بالألدهيدات والكيتونات.

مع الأسترات :

مع بعض الأسترات (خلاف استر حامض الفورميك) يتكون كحول ثالث وذلك بتفاعل مول من الأستر مع مولين من مركب جرينيارد.

$$\overset{\delta+\ \ \delta-}{CH_3\text{-}\underset{|}{C}{=}O} + \overset{\delta-\ \delta+}{R\,MgX} \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{R}{\underset{OC_2H_5}{C}}\text{-}OMgX \longrightarrow \text{كيتون} \xrightarrow{R'Mg} CH_3\text{-}\overset{R'}{\underset{R'}{C}}\text{-}OH$$

$$\quad OC_2H_5$$

يتكون كيتون كمرحلة وسطية ويتفاعل مع مول من مركب جرينيارد ليعطى الكحول الثالث ويلاحظ هنا أن مجموعة $-OC_2H_5$ الخاصة بالأستر قد أستبدلت بواسطة R' الخاصة بمركب جرينيارد أما مع استر حامض الفورميك فيتكون كحول ثانى بالتفاعل مع جرينيارد.

الكحولات Alcohols

الكحولات هى مجموعة من المركبات التى لها الرمز العام : ROH ، حيث R تمثل أى مجموعة ألكيل. وتلك المجموعة (R) قد تكون أولية Primary - ثانوية Secondary - ثالثة Tertiary وقد تكون أيضا ذات سلسلة مفتوحة Open-chain أو حلقية Cyclic أو حلقة عطرية An aromatic ring

$(CH_3)_3COH$
tert-butyl alcohol

$CH_2=CH-CH_2OH$
Allyl alcohol

Cylohexanol

$C_6H_5-CH_2OH$
Benzyl alcohol

$CH_2(OH)-CH_2(Cl)$
Ethylene-chlorohydrin

والكحولات تقسم تبعا لذرة الكربون الحاملة لمجموعة الـ OH- الى

R-CH(H)-OH
Primary (1°)

R-C(R)(H)-OH
Secondary (2°)

R-C(R)(R)-OH
Tertiary (3°)

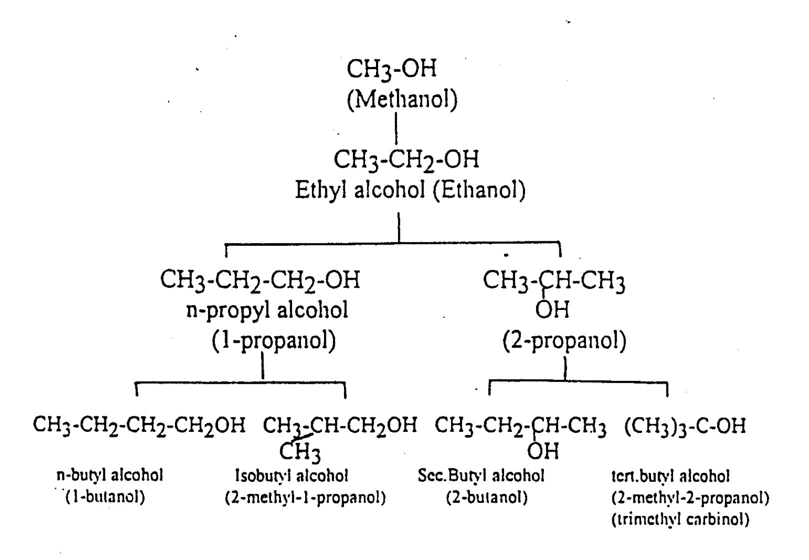
تسمية الكحولات Nomencloture :

تسمى الكحولات أما بالتسمية الشائعة Common names (carbinol system) على أساس أن الكحولات تعتبر مشتقة من كحول الميثايل أو الكربينول Carbinol ويستخدم ميثانول أو كربينول عند التسمية. وتبعا لنظام IUPAC فإن الكحولات تسمى باسم الهيدروكربون التى أشتقت منها منتهية بالمقطع (ol-). كذلك فى حالة زيادة عدد ذرات الكربون عن أثنين يضاف أحيانا رقما للدلالة على وضع مجموعة الأيدروكسيل مع مرعاة ترقيم ذرات الكربون من الجانب القريب من مجموعة الأيدروكسيل ويحدد كذلك وضع المجاميع الأخرى بواسطة أرقام:

$CH_3-CH(OH)-CH_3$
2-propanol

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$
2-methyl-1-butanol

$CH_3-C(CH_3)_2-CHOH-CH(CH_3)-CH_3$	$(C_6H_5)_3C-OH$
2, 2, 4-trimethyl pentan-3-ol.	Triphenyl carbinol



وتقسم الكحولات تبعا لعدد مجموعات الأيدروكسيل التى توجد فى الجزىء فاذا وجدت مجموعة أيدروكسيل واحدة سمى أحادى الهيدروكسيل واذا وجدت مجموعتان سمى ثنائى الهيدروكسيل واذا وجدت ثلاث مجموعات سمى ثلاثى الهيدروكسيل وأكثر من ذلك سمى عديد الهيدروكسيل.

CH_3-OH	CH_2OH-CH_2OH	$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	$CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$
أحادى الهيدروكسيل	ثنائى الهيدروكسيل	ثلاثى الهيدروكسيل	عديد الهيدروكسيل

الخواص الطبيعية للكحولات Physical properties:

للكحولات درجة غليان أعلى بكثير من درجة غليان الألكان المشتقة منها فمثلا الأيثان درجة غليانه -٨٨,٦°م فإن الأيثانول درجة غليانه ٧٨,٣°م، البروبان درجة غليانه -٤٥°م فان البروبانول درجة غليانه ٩٧,٢°م وتزداد درجة الغليان بارتفاع الوزن الجزىء : الميثانول ٤٦,٧°م، الأيثانول ٧٨,٣°م، بيوتانول ١١٧,٥°م، هكسانول ١٥٥,٨°م. كما أن المركبات المحتوية على أكثر مجموعة هيدروكسيل لها درجة غليان أعلى من الكحولات المحتوية على أكثر من مجموعة هيدروكسيل لها درجة غليان أعلى من الكحولات المحتوية على أكثر من مجموعة أيدروكسيل واحدة. فمثلا :

Ethanol : ٧٨,٣°م
Propanol : ٩٧,٢°م
Ethanediol : ١٩٧,٥°م
Propan 1, 3 diol : ٢١٤°م
propane triol : ٢٩٠°م

ويرجع ارتفاع درجة غليان الكحولات الى ظاهرة تجمع الجزيئات والذى يعزى الى ظاهرة الرابطة الهيدروجينية Hydrogen bonding ومعنى ذلك أن ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الأكسوجين فى جزىء الكحول تنجذب الى ذرة جزىء أخر مكونة شبه قنطرة تربط ذرتى الأكسوجين الجزيئين.

$$\underset{R}{\diagup}O --- H \cdots\cdots \underset{R}{\diagup}O --- H$$

ويرجع ذلك الى ظاهرة الكهروسالبية electronegativity أو مدى مقدرة الأكسوجين على جذب الألكترونات.

وتميل الكحولات الى الذوبان فى الماء أو الأختلاط بالماء ويتوقف مدى هذا الذوبان أو الأختلاط على نسبة مجموعة الأيدروكسيل الى طول سلسلة الكربون فمثلا المركبات CH_3-OH، CH_3-CH_2OH، CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 كلها تذوب فى الماء بينما كلما زادت سلسلة الكربون فان قابلية الجزىء للذوبان تقل الى أن ينعدم الذوبان فى الجزيئات طويلة السلسلة ونجد أنه كلما زادت عدد مجموعات الهيدروكسيل فى الجزىء تزيد قابلية الجزىء للذوبان فى الماء فمثلا كحول [illegible] المحتوى على ٦ مجموعات هيدروكسيل [illegible]

الذوبان فى الماء $CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$ وهذا يرجع الى زيادة قطبية الجزىء Polarity.

طرق تحضير الكحولات Preparation of alcohols :

١- **من الألكينات** : بمعاملتها بحامض الكبريتيك ذات تركيز معين ثم اجراء التحليل المائى لكبريتات الألكيل الحامضية الناتجة.

$$\overset{\delta-}{CH_2}=\overset{\delta+}{CH_2} + H\text{-}\ddot{O}S_2\text{-}OH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH \xrightarrow{+H_2O} CH_3\text{-}CH_2OH + HOSO_2\text{-}OH$$

وفى هذا التفاعل يرتبط حامض الكبريتيك مع جزىء الألكين كخطوة وسطية فى التفاعل ثم يتحلل مائيا معطيا الكحول المنظر والأيثيلين هوالالكين الوحيد الذى يعطى كحول أول أما باقى الألكينات فتعطى كحولات ثانية أو ثالثة تبعا لتركيبها.

$$CH_3\text{-}\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{CH_2} + H\ddot{O}H \xrightarrow{cat.} CH_3\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

وتوجد طريقة أخرى لتحضير الكحولات من الألكينات يطلق عليها Hydroboration-oxidation وفى هذه الطريقة يتفاعل الألكين مع مركب الداى بوران Diborane وينتج ألكيل بوران (R_3B) وهذا المركب ممكن أكسدته بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وهذا التفاعل فيه مجموعة ^{-}OH تحل محل البورون.

$$CH_2=CH_2 + \underset{\text{Diborane}}{(BH_3)_2} \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}BH_2 \longrightarrow (CH_3\text{-}CH_2)_2BH \longrightarrow (CH_3\text{-}CH_2)_3B$$

$$(CH_3\text{-}CH_2)_3B \xrightarrow[^{-}OH]{H_2O_2} \underset{\text{Boric acid}}{B(OH)_3} + \underset{\text{Ethyl alcohol}}{3\ CH_3\text{-}CH_2OH}$$

والكحول المتحصل عليه بواسطة عملية Hydroboration-oxidation باستخدام الألكينات يكون عكسيا لذلك المتكون بواسطة التحليل المائى الحامضى (عكس قاعدة ماركينكوف لأضافة الماء الى الرابطة الزوجية

(anti-Markownikov's addition of water to -C=C-).

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} (CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3B \xrightarrow[^{-}OH]{H_2O_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

n-propyl alcohol (1°)

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} (CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3B \xrightarrow[^{-}OH]{H_2O_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

n-butyl alcohol (1°)

٢- بمعاملة هاليدات الألكيل بأيدروكسيد البوتاسيوم المذاب فى الماء ويستخدم أيضا أيدروكسيد الفضة.

$$\overset{\delta+}{CH_3}\text{-}\overset{\delta-}{CH_2Br} + \overset{+}{K}\overset{-}{OH} \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2OH + KBr$$

$$(CH_3)_3\overset{\delta+}{C}\text{-}\overset{\delta-}{I} + \overset{+}{Ag}\overset{-}{OH} \longrightarrow (CH_3)_3C\text{-}OH + AgI$$

2-methyl-2-iodopropane → 2-methyl propan-2-ol

٣- من الألدهيدات والكيتونات والأحماض العضوية ومشتقاتها والأسترات بواسطة اختزالها بالأيدروجين النشوء وهذا يحصل عليه من تفاعل الصوديوم مع كحول الأيثايل أو من أيدريد الصوديوم أو من ليثيوم ألومنيوم-هيدريد وفى هذه الحالة الألدهيدات والأحماض العضوية عند اختزالها تنتج كحولات أولية Primary alcohol أما الكيتونات فتعطى كحولات ثانوية Secondary alcohol.

Aldehydes : $R\text{-}CHo + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CH_2OH$

$$CH_3\text{-}CHO + H_2 \xrightarrow{LiALH_4} CH_3\text{-}CH_2OH$$

acetaldehyde → ethanol

Ketones : $R\text{-}CO\text{-}R' + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CH(OH)\text{-}R'$

$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3$

acetone → 2-propanol

Organic acids: $R\text{-}COOH + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CHO \longrightarrow R\text{-}CH_2OH$

$CH_3\text{-}COOH + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CHO \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2OH$

acetic acid → acetaldehyde → ethanol

Acid anhydride : $(R\text{-}CO)_2O + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} 2\ RCH_2OH$

$(CH_3\text{-}CO)_2O + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} 2\ CH_3\text{-}CH_2OH$

acetic anhydride → ethanol

Esters : $R\text{-}COO\text{-}R' + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CHO + R'\text{-}OH$

$R\text{-}CHO \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CH_2OH$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5 \xrightarrow[+H_2]{LiAlH_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}H + C_2H_5OH$

Ethyl propionate → Ethanol

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}H \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$ (propanol)

Acid chloride : R-CH$_2$OH

$R\text{-}C(=O)\text{-}Cl + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}C(=O)\text{-}H + HCl$

$R\text{-}C(=O)\text{-}H \xrightarrow[+H_2]{LiAlH_4} R\text{-}CH_2OH$

$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}Cl + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}H + HCl$

acetyl chloride → acetaldehyde

$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}H \xrightarrow[+H_2]{LiAlH_4} CH_3\text{-}CH_2OH$

٤- باستخدام تفاعل جرينيارد **Grignard reaction**

تتفاعل مركبات جرينيارد مع مجموعة الكربونيل $>C=O$ التي توجد في الألدهيدات والكيتونات والأسترات وهذا التفاعل من التفاعلات الهامة لانتاج أو تخليق الكحولات المختلفة.

$$R_2\text{-}C\text{=}O \xrightarrow[\text{ether}]{R'Mg} R_2\text{-}\underset{R'}{C}\text{-}O\text{-}MgX \longrightarrow R_2\text{-}\overset{H}{\underset{R'}{C}}\text{-}OH + Mg(OH)X$$

ويجرى التفاعل أولا فى الأثير الجاف والناتج المحتوى على مركب الماغنسيوم يعامل بالماء والذى يتحلل منتجا الكحول.

ومن أهم ملامح جوهر جرينيارد هو امتلاكه للخاصية القطبية للرابطة C-Mg-bond والتى تعزى الى الكهروسالبية العظمى لذرة الكربون والتى تستقطب بهذه الطريقة

$$>\overset{\delta^-}{C} \longleftarrow \overset{\delta^+}{MgX}$$

ميكانيكية التفاعل تتم كالتالى :

$$>\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O} \longrightarrow -\underset{R}{C}\text{-}\overset{-}{O}\overset{+}{MgX} \xrightarrow{H_2O} -\overset{H}{\underset{R}{C}}\text{-}OH + Mg(OH)X$$

$$\overset{\delta^-}{R} : \overset{\delta^+}{MgX}$$

alcohol

$$Mg(OH)X \xrightarrow{HCl} Mg^{++} + X^- + H_2O$$

والكحول الناتج من تخليق جرينيارد Grignard synthesis يعتمد على نوع مركب الكربونيل المستخدم ويمكن توضيح ذلك كما يلى:

$$H\text{-}\overset{O^{\delta^-}}{\overset{\|}{C}}\text{-}H\,(\delta^+) + \overset{\delta^-}{R}\text{-}\overset{\delta^+}{MgX} \xrightarrow{\text{Ether}} H\text{-}\overset{H}{\underset{R}{C}}\text{-}OMgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} H\text{-}\overset{H}{\underset{R}{C}}\text{-}OH + H\text{-}O\text{-}MgX$$

(1° alcohol)

I- H-CHO + CH_3-CH_2MgX $\xrightarrow{Ether}$ H-CH-OMgX (with CH_3-CH_2 on C) $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ CH_3-CH_2-CH_2OH + HOMgX

Formaldehyde; ethyl Magnesium halide; Propanol

II- R-CH=O + R'MgX (δ^+ δ^- δ^- δ^+) $\xrightarrow{Ether}$ R-C(H)(R')-OMgX $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ R-C(H)(R)-OH + HOMgX

higher aldhyde; 2° alcohol

CH_3-CH=O + CH_3MgX (δ^+ δ^- δ^- δ^+) $\xrightarrow{Ether}$ CH_3-C(H)(CH_3)-OMgX $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ CH_3-C(H)(CH3)-OH + HOMgX

acetaldehyde; isopropanol

أى أن باستخدام الفورمالدهيد مع مركب جرينيارد ينتج كحول أول (1° alcohol)
وباستخدام أى ألدهيد خلاف ذلك فانه ينتج كحول ثانوى (2° alcohol).

III- R-C(R")=O + R' MgX (δ^+ δ^- δ^- δ^+) $\xrightarrow{Ether}$ R-C(R')(R")-OMgX $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ R-C(OH)(R")-R' + HOMgX

Ketone; 3° alcohol

$$CH_3\text{-}\overset{\delta+}{C}(CH_3)=\overset{\delta-}{O} + CH_3\text{-}\overset{\delta-}{CH_2}\overset{\delta+}{MgBr} \xrightarrow{Ether} CH_3\text{-}C(CH_3)(CH_3\text{-}CH_2)\text{-}OMgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\text{-}C(CH_3)(CH_3\text{-}CH_2)\text{-}OH + HOMgX$$

ethyl-dimethyl methanol

أذن مع الكيتونات تعطى كحول ثالث (3° alcohol).

تتفاعل الأسترات مع مركبات جرينيارد وتنتج كحولات ثالثة.

IV-

$$R\text{-}\overset{\delta+}{C}(=O)\text{-O-R''} + \overset{\delta-}{R'}\overset{\delta+}{MgX} \xrightarrow{Ether} R\text{-}C(OMgX)(R')\text{-OR''} \longrightarrow R\text{-}\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})\text{-}R' + XMgOR''$$

$$R\text{-}C(=O)\text{-}R' + \overset{\delta-}{R}\,\overset{\delta+}{MgX} \xrightarrow{Ether} R\text{-}C(OMgX)(R')\text{-}R' \xrightarrow[H^+]{H_2O} R\text{-}C(OH)(R)\text{-}R' + HOMgX$$

ويلاحظ أن الكحول الثالث الناتج يحتوى على مجموعتيـن ألكيل (R') لأن هـاتين المجموعتيـن مصـدرهما مركب جرينيارد.

V-

$$R\text{-}MgX + \overset{\delta+}{CH_2}\text{---}CH_2 \text{ (}\overset{\delta-}{O}\text{ bridge)} \xrightarrow{Ether} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OMgX \xrightarrow{+H_2O} RCH_2\text{-}CH_2OH + HOMgX$$

$$\underset{\text{ethylene oxide}}{CH_2\text{-}CH_2(O)} + CH_3\text{-}CH_2\text{-}MgBr \xrightarrow{Ether} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OMgBr \xrightarrow[H^+]{H_2O}$$

$$\underset{\text{بيوتانول}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH} + HOMg$$

وبذلك لتفاعل مركبات جرينيارد مع أكاسيد الألكين وبالتحليل المائى تنتج كحولات أولى 1° alcohol.

الخواص الكيميائية للكحولات:

الخواص الكيماوية لكحول ما ترجع الى الوظيفة الكحولية لمجموعة OH وتشمل التفاعلات الكيماوية للكحولات أما كسر لمجموعة C ╎- OH وفى هذه الحالة يحدث ازالة أو استبدال لمجموعة الـ OH- أو الى كسر الرابطة بين الأيدروجين والأكسوجين لمجموعة الـ OH الكحولية O ╎ H وقد تستبدل الأيدروجين المنزوع بواسطة ذرة أخرى أو مجموعة. كذلك قد تنزع مجموعة الأيدروكسيل ويتكون فى الجزىء رابطة زوجية ويتفاوت نشاط الكحولات تبعا للكحولات الأولى أو الثانية أو الثالثة وفيما يلى خواص الكحولات.

(أ) الكحولات كأحماض Alcohols as acids

تعمل الكحولات كأحماض أى أن لها القدرة على أن تفقد برتون H^+ من مجموعتها الكحولية ليكون أيون الألكوسيد alkoxide ion $RO:^-$ ويرجع ذلك الى قطبية رابطة مجموعة الـ OH (R --- OH) OH والتى تسهل عملية فصل البروتون H^+.

وتظهر حامضية الكحولات بتفاعلها مع بعض المعادن مثل الصوديوم والبوتاسيوم وتكون الكوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم والتفاعل متبوع بتصاعد غاز الأيدروجين.

$$R\ddot{O}H + Na \longrightarrow \underset{\text{Sodium alkoxide}}{R\ddot{O}:^- Na^+}$$

وباستثناء الميثانول فان الكحولات أضعف من الماء كحمض ولكن أقوى من الأستيلين والأمونيا ويمكن ترتيب هذه المركبات كحمض كالتالى

Relative acidities : $H_2O > ROH > CH \equiv CH > NH_3 > RH$

$$R\ddot{O}:^- Na^+ + HOH \longrightarrow Na^+ : \ddot{O}H^- + R\ddot{O}\text{-}H$$

stronger base — stronger acid — weaker base — weaker acid

وسرعة التفاعل تكون عادة كبيرة مع الكحولات الأولى مثل الميثانول والأيثانول وتقل فى حالة الكحولات الثانية والثالثة وترجع صعوبة تفاعل الكحولات الثالثة مع الصوديوم الى كبر الكثافة الألكترونية حول الكربون المتصل بالأكسوجين وذلك نتيجة للتأثير الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع الألكيل المحيطة بهذا الكربون وزيادة الكثافة الألكترونية هذه تؤثر على الأكسوجين مما يجعل الأيدروجين شديد الأرتباط به فلا يستطيع الصوديوم أن يحل محل الأيدروجين ويكون الكوكسيد الصوديوم. أما فى حالة الكحولات الأولى فالتأثير الطارد لمجموعة الميثايل أو الألكيل يكون ضعيفا نسبيا لأرتباط ألكيل واحد بالكحولات الأولى.

$$CH_3\text{-}CH_2OH$$

كحول أول

$$CH_3\text{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\text{-}OH$$

كحول ثالث

(ب) التفاعل مع الأحماض الهالوجينية :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية تحت ظروف خاصة وتتكون هاليدات الألكيل.

$$R\ddot{O}\text{-}H + HI \longrightarrow RI + H_2O$$

وفى هذا التفاعل حل الهالوجين محل ايدروكسيل الكحول ويقل نشاط التفاعل فى الكحولات الأولى ويزداد فى الكحولات الثالثة (كحول ثالث > كحول ثانى > كحول أول). كذلك بالنسبة الى الأحماض الهالوجينية $HI > HBr > HCl$ ويمكن تفسير اختلاف نشاط الكحولات الثالثة عن الأولى على أساس ميكانيكية التفاعل والتأثير الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع ألكيل ويمكن بيان الميكانيكية كالتالى:

$$ROH + HX \longrightarrow R\overset{+}{O}H\text{-}H$$

$$RX \longleftarrow \overset{-}{X} + R^{+} + H_2O$$

halide ion   carbonium

أى أن يرتبط أيون الأيدروجين (بروتون H^{+}) بمجموعة الأيدروكسيل ويجعلها تنفصل من الألكيل مكونة ماء ويبقى أيون الكربونيوم الذى يتحد مع أيون الهاليد السالب مكونا هاليد الألكيل.

وفى حالة الكحولات الثالثة فان الكثافة الألكترونية حول الكربون الحامل للأيدروكسيل تكون كبيرة نتيجة للتأثير الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع الألكيل وبالتالى تؤثر هذه الكثافة الألكترونية على الأوكسجين وتجعله أكثر قابلية للحصول على البروتون لتكون $R—\overset{+}{O}H_2$ وتكون الكحول الثالث أكثر نشاطا من الكحولات الثانية والأولى.

وبناء على تفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية يمكن التمييز بين الكحولات الأولى والثانية والثالثة على أساس اختبار لوكاس Lucas test وفيه يضاف حامض يدكل المركز الى كلوريد الخارصين ثم يخلط المزيج بالكحول الثالث مع الرج فيتكون بسرعة طبقة غير ذائبة فى الماء عبارة عن هاليد الألكيل الناتج من تفاعل الكحول مع الحامض الهالوجينى وفى حالة الكحولات الثانية يحتاج التفاعل الى وقت أكبر أما فى حالة الكحولات الأولى فلابد من التسخين لتكوين هاليد الألكيل المناسب.

وبالأضافة الى الأحماض الهالوجينية تستخدم مشتقات الفوسفور مع الهالوجينات مثل PCl_3، PCl_5، كما يستخدم ثيونيل كلوريد $SoCl_2$ لتحويل الكحولات الى هاليدات ألكيل.

(ج) نزع جزىء ماء وتكوين ألكين :

ينزع جزىء ماء من الكحولات الأحادية فيتكون ألكين ويستعمل حامض الكبريتيك المركز لهذا الغرض وقد يستخدم أكسيد الألومنيوم مع التسخين على درجة ٤٠٠م.

$$CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\text{-}OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3\text{-}\underset{CH_3}{C}=CH_2$$

Trimethyl carbinol   2-methyl-prop-1-ene

ويتم نزع الماء تبعا لقاعدة : Saytzeff : والتى تنص على أنه عند ازالة عنصرى الماء من الكحولات فانه تزال ذرة الأيدروجين من ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الأيدروكسيل والتى تحمل أقل عدد من ذرات الأيدروجين.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{}{\overset{OH}{C}}H\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$$

2-Butanol → 2-Butene

ميكانيكية التفاعل :

$$\text{-}\overset{|}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{:OH}{C}}\text{-} + H^+ \rightleftharpoons \text{-}\overset{|}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{:\overset{+}{O}H_2}{C}}\text{-} \underset{}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \text{-}\overset{|}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{+}{C}}\text{-} \longrightarrow \text{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}\text{-} + H^+$$

ونشاط الكحولات يكون كبيرا فى الكحولات الثالثة Tertiary alcohol ويقل فى الكحولات الثانية Secondary alcohol وفى الأولى Primary alcohol .

Primary alcohol < Secondary alcohol < Tertiary alcohol

وكما ذكر بعاليه فان الأيدروجين ينتزع من ذرة الكربون الحاملة لعدد أقل من ذرات الأيدروجين فانه يتكون 2-butene من ٢-بيوتانول والأهم من ذلك فانه فى حالة نزع الماء من كحول البيوتانول العادى فانه يتكون أيضا ٢-بيوتين (2-butene) ويرجع ذلك الى اعادة الترتيب rearrangment لتكوين أيون الكربونيوم carbonium ion الأكثر ثباتا more stable كما يلى:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{+H} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{+}{\overset{H}{C}}\text{-}CH_3$$

اعادة الترتيب

$$\downarrow$$

$$CH_3\text{-}\underset{H}{C}{=}CH\text{-}CH_3$$

2-butene

ويلاحظ هنا أنه تكون أيون الكربونيوم الثانوى أى ذات مجموعتى ألكيل وتكون أكثر ثباتا نتيجة للفعل الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع الألكيل. ثم يحدث نزع للأيدروجين من

ذرة الكربون الحاملة لأقل عدد ذرات من الأيدروجين وبالتالى يتكون 2-butene بكميـة أكبر من 1-butene كما يلاحظ أن أيون الكربونيوم الثالث أى ذات الثلاث مجاميع ألكيل أكثر ثباتا من أيون الكربونيوم الثانوى.

$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - \overset{H}{\underset{+}{C}} - CH_3$
Carbonium 2°

<

$CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3) - CH(H)(CH_3) - CH_3$
Carbonium 3°

عند نزع جزىء الماء Dehydration من مركب 3, 3-Dimethyl 2-butanol فانـه ينتج الألكين الذى أعيد فيه الهيكل الكربونى – ومبدئيا ينتج أولا الكربونيوم الثانوى والذى يعيد ترتيبـه الـى الصـوره الأكـثر ثباتـا Stable tertiary carbonium ion ويمكـن بيـان ذلـك كالتالى:

$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - CH_3 \xrightarrow[Conc.]{H_2SO_4} CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - \overset{H}{\underset{+}{C}} - CH_3$

3, 3-Dimethyl-2-butanol → 2° Carbonium ion

↓

$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{+}{C}} - \overset{H}{\underset{CH_3}{C}} - CH_3$

3° Carbonium ion

$-H^+$

$CH_3 - \overset{CH_3}{C} = \underset{CH_3}{C} - CH_3$

2, 3-Dimethyl-2-butene

هذه الصورة من الألكين هى الأكثر شيوعا فى التكوين ٧٠٪

$CH_2 = \overset{CH_3}{C} - \overset{H}{\underset{CH_3}{C}} - CH_3$

2, 3- Dimethyl-1-butene

٣٠٪

(د) تكوين الأسترات:

تتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات وتنتج أسترات. فى وجود قليل من الأحماض المعدنية وعادة يكون حمض الكبريتيك المركز أو كلوريد الهيدروجين الجاف وهذا التفاعل عكسى. والعامل المساعد The catalyst فى هذه العملية هو برتون الهيدروجين H^+ ويقوم أيضا بالتفاعل العكسى.

$$\underset{\text{Acid}}{RCOOH} + \underset{\text{Alcohol}}{R'OH} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Ester}}{RCOOR'} + H_2O$$

$$CH_3\text{-}COOH + C_2H_5OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Ethyl acetate}}{CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OC_2H_5} + H_2O$$

الميكانيكية : Mechanism

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}\text{-}OH \;\; (HOC_2H_5) \rightleftharpoons R\text{-}\underset{H\overset{+}{O}C_2H_5}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}\text{-}OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R\text{-}\underset{O\text{-}C_2H_5}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}\text{-}\overset{+}{O}H_2$$

$$\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} R\text{-}\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C^+}}}} \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OC_2H_5$$

والأحماض العضوية ممكن تتحول الى أسترات عن طريق تحويلها الى Acid chloride :

$$\underset{\text{Acid}}{RCOOH} \xrightarrow[\text{ثيونيل كلوريد}]{SOCl_2} \underset{\text{acid chloride}}{R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl} \xrightarrow{ROH} \underset{\text{Ester}}{RCOOR}$$

الكحولات الأولى والثانية ممكن أن تتأستر بكلوريد الأستيل أو حمض الخليك اللامائى Acetic anhydride.

$$\underset{\text{acetyl chloride}}{CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl} + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{Ethyl acetatate}}{CH_3COOC_2H_5}$$

$$(CH_3\text{-}CO_2)_2O + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Pyridine}} CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$

Acetic anhydride → Ethyl acetate

(هـ) تكون الأثيرات Ethers:

بنزع جزيئات الماء من الكحولات Dehydration وذلك بتسخينها مع حمض الكبريتيك المركز على درجة ١٤٠°م.

$$C_2H_5\text{-}OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5\text{-}OSO_2OH \xrightarrow[140°C]{C_2H_5OH} C_2H_5\text{-}OC_2H_5$$

($C_2H_5\text{-}OSO_2OH$: كبريتات الأثيل الهيدروجينية)

الميكانيكية : Mechanism

$$R\ddot{O}H + H^+ \xrightarrow{\text{Fast}} R\text{-}\overset{+}{O}(H)\text{-}H \xrightarrow{-H_2O} R^+ + H\ddot{O}\text{-}R$$

Carbonium ion

$$R\text{-}\overset{+}{O}(H)\text{-}R \longrightarrow R\text{-}\ddot{O}\text{-}R$$

Ether

(و) أكسدة الكحولات : Oxidation of alcohols

يختلف ناتج أكسدة الكحولات باختلاف نوع الكحول أو بمعنى أخر باختلاف عدد ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكحولية. والكحولات الأولى بأكسدتها باستخدام بيكرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم تعطى أولا الألدهيد المقابل ثم الحمض العضوى وكلا من الألدهيد والحمض العضوى الناتج له نفس عدد ذرات الكربون فى الكحول الأصلى.

$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{acid}]{K_2Cr_2O_7} RCHO \xrightarrow[\text{acid}]{K_2Cr_2O_7} RCO_2H$$

$$CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3COOH$$

Ethanol → Acetaldehyde → Acetic acid

والكحولات الثانية تتأكسد وتعطى أولا الكيتون المقابل. والكيتونات الناتجة صعبة أن تتأكسد ولكن ممكن أكسدتها تحت ظروف مؤكسدة قوية Vigorous oxidation وتعطى

خليط من الأحماض العضوية وكل حامض يحتوى على عدد أقل من ذرات الكربون للكحول الأصلى:

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \xrightarrow{O} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{O} CH_3COOH + CO_2 + H_2O$$

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{O} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{O} 2\ CH_3COOH$$

وأكسدة الكيتونات تحتاج الى كسر بين ذرتى الكربون C ┆ C وهذه تحدث فقط تحت ظروف الأكسدة العنيفة.

والكحولات الثالثة مقاومة أيضا للأكسدة سواء فى الوسط القلوى أو المتعادل ولكن تحت ظروف الأكسدة القوية وفى ظروف حامضية فانها سرعان ما تتحول الى ألكينات والتى بدورها تتأكسد الى خليط من الكيتونات والأحماض كما يلى:

$$CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{O} CH_3\text{-}\underset{CH_3}{C}=CH_2 \xrightarrow{O} CH_3\text{-}COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

tert-Butyl aclcohol isobutylene acetone

$$(CH_3)_2\text{-}C(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{O} (CH_3)_2\text{-}C=CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{O} (CH_3)_2C=O + \underset{CH_3}{CH_2}\text{-}COOH$$

(ز) فقد الهيدروجين Dehydrogenation :

عند أمرار بخار الكحول على نحاس ساخن ينزع منه الأيدروجين

كحول أول $\xrightarrow{-H_2}$ ألدهيد

كحول ثانى $\xrightarrow{-H_2}$ كيتون

كحول ثالث $\xrightarrow{-H_2O}$ ألكين

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300°C]{Cu} H_2 + CH_3\text{-}CHO$$

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \xrightarrow[300°C]{Cu} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$

$$(CH_3)_2\overset{OH}{C}\text{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[300°C]{Cu} (CH_3)_2C{=}CH\text{-}CH_3$$

2-Methyl butan-2-ol → 2-Methyl but-2-ene

وتستعمل أكسدة الكحولات فى التمييز بين الكحولات الأولى 1° والثانية 2°، والثالثة 3°.

كيف يمكنك تحويل الكحول الأول الى الكحول الثانى ؟

يمكن فى بعض الحالات تحويل الكحول الأول الى الكحول الثانى فمثلا يمكن تحويل كحول البروبانول العادى (n-propanol) الى ٢-بروبانول (2-propanol) وذلك بنزع جزىء ماء منه وتحويله الى بروبلين الذى يعامل بحامض الهيدروبروميك فيتكون ٢-بروموبروبان ويعامل الأخير بأيدروكسيد الصوديوم المائى فينتج ٢-بروبانول.

$$\underset{\text{1-propanol}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH} \xrightarrow[300°C \text{ or } H_2SO_4 \text{ (conc.)}]{Al_2O_3} CH_3\text{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}.\overset{\delta-}{Br}} CH_3\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow[Aqu.]{NaOH} \underset{\text{2-propanol}}{CH_3\text{-}\overset{OH}{CH}\text{-}CH_3}$$

الكحولات ثنائية الهيدروكسيل Dihydric Alcohols

الجليكولات Glycols

الجليكولات هى كحولات ثنائية الهيدروكسيل وتوجد مجموعات الأيدروكسيل على ذرتى كربون مختلفتين والأسم العام للجليكولات (ألكان ديول).

CH_2OH-CH_2OH
Ethylene glycol
(Ethane 1, 2 diol)

$CH_3-CHOH-CH_2OH$
Propylene glycol
(Propane 1, 2 diol)

$CH_2OH-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$
2-Methyl 1, 4-butane diol

وأبسط الجليكولات هو الأيثيلين جليكول وسنكتفى بدراسته.

طرق تحضير الأيثيلين جليكول Preparation of ethylene glycol

١- بمعاملة الأيثيلين بواسطة محلول مخفف من برمنجانات البوتاسيوم أو بفوق أوكسيد الأيدروجين على البارد وفى وسط قلوى.

$$CH_2=CH_2 + KMnO_4 \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$$

٢- بمعاملة الأيثيلين بواسطة حمض الهيبوكلوروز ثم تحليل المركب الناتج مائيا.

$$CH_2=CH_2 + HO.Cl \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{\text{aqueous }(NaHCO_3)} \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$$

٣- بالتحليل المائى للأيثيلين أوكسيد بواسطة معاملة حمض يدكل المخفف.

$$\underbrace{CH_2-CH_2}_{O} + H_2O \xrightarrow{HCl} \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$$

٤- من الأيثيلين بتحويله الى هاليد ألكيل ثنائى ثم تحليله مائيا.

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl\ \ Cl}{H_2C{-}CH_2} \xrightarrow{KOH} \underset{OH\ \ OH}{H_2C - CH_2}$$

التفاعلات الكيماوية للأيثيلين جليكول Chemical Reactions

تتشابه الكحولات ثنائية الهيدروكسيل فى خواصها الكيميائية مع الكحولات الأحادية الهيدروكسيل الا أن التفاعلات تتم مع جزئين ويمكن اجراء التفاعل على خطوتين حيث أن مجموعة الأيدروكسيل الثانية من مجموعة الأيدروكسيل الأولى تتفاعل أولا.

وهناك بعض التفاعلات بجانب ذلك:

يحدث تكثيف للجليكولات مع الألدهيدات والكيتونات ويعطى مركب حلقى يطلق عليه استيال .

يطلق عليه ١، ٣ داى أوكسالان 1, 3-dioxalane

$$\underset{\text{Ethylene glycol}}{\begin{matrix}CH_2{-}OH\\ |\\ CH_2{-}OH\end{matrix}} + \underset{\text{Acetone}}{O{=}C\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{1, 3-dioxalane}}{\begin{matrix}CH_2{-}O\\ CH_2{-}O\end{matrix} C \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}}$$

عند الأكسدة بحامض النيتريك فان التفاعل يتم كما يلى:

$$\begin{matrix}CH_2{-}OH\\ CH_2{-}OH\end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix}CHO\\ CH_2{-}OH\end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix}COOH\\ CH_2OH\end{matrix} \text{ Glycolic acid}$$

$$\begin{matrix}CHO\\ CH_2{-}OH\end{matrix} \downarrow O \qquad \begin{matrix}COOH\\ CH_2OH\end{matrix} \downarrow O$$

$$\underset{\text{Glyoxal}}{\begin{matrix}CHO\\ CHO\end{matrix}} \xrightarrow{O} \underset{\text{Glyoxalic acid}}{\begin{matrix}COOH\\ CHO\end{matrix}} \xrightarrow{O} \underset{\text{Oxalic acid}}{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}}$$

بتقطير الجليكول مع حامض الكبريتيك المدخن Fuming sulphuric acid يعطى مركب الـ Dioxan

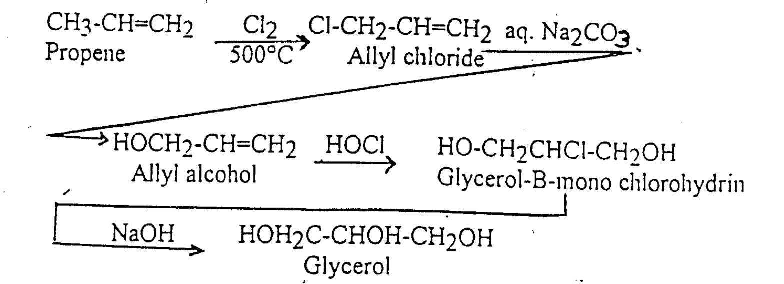
$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4} O\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}O + 2H_2O$$

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل Trihydric Alcohols

المثل لهذه المركبات هو الجليسرول Glycerine (Propane 1, 2, 3-triol)
ويوجد في كل من الدهون الحيوانية والزيوت النباتية فى صورة أستر مع الأحماض العضوية.
ويحضر صناعيا بالتحليل المائى للدهون والزيوت تحت ضغط وحرارة ٢٢٠°م.

$$\begin{array}{l} CH_2OCOR \\ CHOCOR \\ CH_2\text{-}OCOR \end{array} + 3\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Glycerol}}{\begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array}} + \underset{\text{Acid}}{3\,RCOOH}$$

ويحضر الجليسرين تخليقيا كما يلى:



أهم التفاعلات الكيماوية للجليسرين:

١- يتفاعل الجليسرين مع المواد الماصة للماء مثل حامض الكبريتيك المركز ويحدث له نزع ٢ جزىء ماء ويتحول الى الأكرألدهيد (أكرولين).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[H_2SO_4]{-H_2O} \begin{array}{l} CHOH \\ CH \\ CH_2OH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CHO \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Acrolein}}{\begin{array}{l} CHO \\ CH \\ CH_2 \end{array}}$$

٢- يتأكسد الجليسرين بالعوامل المؤكسدة المتوسطة الى خليط من كحول ألدهيدى وكحول كيتونى.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{Glyceraldehyde}}{\begin{array}{l} CHO \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array}} + \underset{\text{Dihydroxy acetone}}{\begin{array}{l} CH_2OH \\ C=O \\ CH_2OH \end{array}}$$

أما اذا استخدمت عوامل مؤكسدة أخرى قوية فتحوله الى خليط من حمض الجليسريك ونواتج أخرى.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{Glyceronic acid}}{\begin{array}{l} COOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array}} + \underset{\text{Glycolic acid}}{\begin{array}{l} CH_2OH \\ COOH \end{array}} + \underset{\text{Oxalic acid}}{\begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}} + CO_2$$

٣- يتفاعل الصوديوم مع الجليسرين ويكون التفاعل مع أحدى مجموعات الأيدروكسيل فى الموضع α بسرعة وذلك يعطل تفاعل المجموعة الثانية فى الموضع α أما مجموعة الأيدروكسيل فى الموضع بيتا لا تتفاعل.

$$\begin{array}{l} \alpha\ CH_2\text{-}OH \\ \beta\ CHOH \\ \alpha\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{+\ Na} \begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ CHOH \\ CH_2ONa \end{array} \xrightarrow{Na} \begin{array}{l} CH_2ONa \\ CHOH \\ CH_2ONa \end{array}$$

٤-يتفاعل الجليسرين مع الأحماض العضوية لتكوين استرات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية حسب كمية الحامض المستعمله.

٥- يتفاعل الجليسرين مع حمض النيتريك (فى وجود حمض الكبريتيك) ويكون نتروجليسرين وهو مركب شديد الأنفجار.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} + 3\ HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{-}ONO_2 \\ CH\text{-}ONO_2 \\ CH_2\text{-}ONO_2 \end{array} + 3\ H_2O$$

٦- يتفاعل الجليسرين مع حمض الهيدروأيوديك ويعطى ٢أيودوبروبان كما يلى:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{3\,HI} \underset{\text{1,2,3-tri-iodo propane}}{\begin{matrix} CH_2I \\ CHI \\ CH_2I \end{matrix}} \xrightarrow{-I_2} \underset{\text{Allyl iodide}}{\begin{matrix} CH_2I \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} \xrightarrow{+HI} \underset{\text{Propene}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} \xrightarrow{+HI} \underset{\text{2-iodo propene}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH_3 \end{matrix}}$$

الكحولات الكبريتية Thio-alcohol (Mercaptans)

الكحولات الكبريتية تشبه فى تركيبها الكحولات العادية مع استبدال ذرة الأكسوجين بذرة كبريت.

R-OH	R-SH
كحول عادى	كحول كبريتى

ويطلق عليها المركبتانات Mercaptans وذلك لسهولة تفاعلها مع أكسيد الزئبقيك (HgO) حيث تعطى مركبات صلبة متبلورة.

طرق تحضيرها :

١- بتسخين هاليدات الألكيل مع كبريتيد البوتاسيوم الحامضية.

$$C_2H_5I + KSH \longrightarrow \underset{\text{Ethanethiol or ethyl mercaptan}}{C_2H_5SH} + KI$$

٢- بتسخين الكحولات مع خامس كبريتيد الفوسفور.

$$5\,C_2H_5\text{-}OH + P_2S_5 \longrightarrow 5\,C_2H_5SH + P_2O_5$$

خواصها الكيماوية :

١- يتفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم بسهولة ويكون كحولات الصوديوم الكبريتية بعكس الكحولات العادية التى لا يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم فى الظروف العادية.

$$R\text{-}SH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$$

ويرجع ذلك الى حموضة الكحولات الكبريتية حتى أنها تتفاعل مع بعض الأكاسيد الثقيلة مثل أكسيد الزئبق مكونة أملاح $(CH_3\text{-}S)_2Hg$.

٢- الكحولات الكبريتية لا تكون بسهولة استرات مع الأحماض ولكنها تكون الأسترات مع كلوريدات الأحماض.

$$R\text{-}SH + R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \longrightarrow R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}S\text{-}R + HCl$$

٣- تتأكسد بحامض النيتريك وتتكون أحماض سلفونية Sulphonic acid

$$R\text{-}SH + HNO_3 \longrightarrow RSO_3H$$

٤- تتفاعل الثيوكحولات مع الألدهيدات والكيتونات وتعطى ثيواستيلات وثيو كيتالات

$$CH_3\text{-}CHO + 2\,C_2H_5SH \longrightarrow CH_3\text{-}CH(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

(أ سيتالدهيد داى ايثايل داى ثيو اسيتال)

Acetaldehyde diethyl dithoacetal

$$(CH_3)_2C{=}O + 2\,C_2H_5SH \longrightarrow (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$$

Acetone-diethyl dithioacetal

(أسيتون-داى ايثيل-داىثيواسيتال)

الكحولات الغير مشبعة

يحتوى جزىء هذه الكحولات على المجموعة الفعالة -OH وعلى الرابطة الزوجية ومن أمثلة هذه الكحولات الفينايل Vinyl alcohol الذى يحتوى على ذرة كربون متصلة بمجموعة أيدروكسيل ورابطة ثنائية.

$$\underset{\text{Vinyl alcohol}}{H_2C{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}OH} \rightleftharpoons CH_3\text{-}\overset{H}{C}{=}O$$

وتتحول هذه المركبات الى ألدهيدات نتيجة اعادة الترتيب وتسمى هذه الظاهرة بالـ Tautomerism ويكون الأتزان غالبا تجاه أو فى صالح الألدهيدات.

كحول الأليل Allyl alcohol : $CH_2=CH-CH_2OH$

لا تحدث فيه ظاهرة الـ Tautomerism لعدم ارتباط ذرة الكربون بمجموعة أيدروكسيل ورابطة زوجية ونظرا لأحتوائه على رابطة زوجية ومجموعة كحولية فيجمع بين خواص الكحولات والألكينات فيمكن تحويله الى ٢، ٣ ثنائى بروموبروبانول وذلك بتشبيع المركب تحت ظروف خاصة.

$$CH_2=CH-CH_2OH + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH_2OH$$

ويحضر كحول الأليل من البروبلين كما يلى :

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[Cl_2]{500°C} \underset{Cl}{CH_2}-CH=CH_2$$

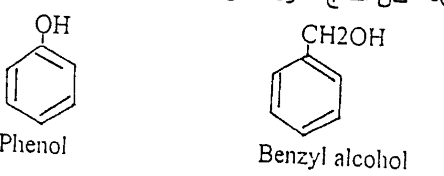
$$\downarrow \text{aq. } Na_2CO_3$$

$$\underset{OH}{CH_2}-CH=CH_2$$

allyl alcohol

الكحولات العطرية والفينولات
Aromatic alcohols and phenols

تحتوى هذه المركبات على حلقة بنزين واذا حلت مجموعة الأيدروكسيل محل الأيدروجين بالنواه كان المركب الناتج فينول واذا حلت هذه المجموعة محل أيدروجين بالسلسلة الجانبية مثل $-CH_2OH$ كان الناتج كحول عطرى وتختلف خواص الفينولات عن الكحول العطرى.



Phenol   Benzyl alcohol

ويعتبر الفينول المركب الأساسى فى هذه المجموعة وفيما يلى بعض المركبات الهامة التى تتبع عائلة الفينول.

O.Chlorophenol M-Cresol Catechol Resorcinol

O.Cresol Salicylic acid 1-Naphthol

الفينولات : Phenols : يعتبر الفينول المركب الأساسى فى هذه المجموعة.

طرق التحضير:

١- بتسخين الهاليدات العطرية التى تحتوى على هالوجين نشط بواسطة الصودا الكاوية فمثلا يمكن تحضير البارانيتروفينول من الباراكلورونتروبنزين بهذه الطريقة.

٢- بصهر السلفونات العطرية بواسطة الصودا الكاوية أو البوتاسا الكاوية.

$$C_6H_5SO_3Na \xrightarrow{NaOH/H_2O} C_6H_5\overset{-}{O}\overset{+}{Na} \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH$$

Sodium benzene sulphonate Sodium phenoxide Phenol

٣- بتحليل أملاح الديازونيوم : Hydrolysis of diazonium salts

$$[C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N]\overset{-}{Cl} \xrightarrow{+ H_2O} C_6H_5OH + N_2 + H^+$$

التفاعلات الكيماوية :

(أ) حامضية الفينول Acidity of phenols

$$\underset{\text{Stronger acid}}{ArOH} + \bar{O}H \longrightarrow \underset{\text{Weaker acid}}{Ar\bar{O}} + H_2O$$

$$Ar\bar{O} + H_2CO_3 \longrightarrow \underset{\text{Weaker acid}}{ArOH} + HCO_3^-$$

الفينولات أقوى من الماء كحمض ولكن أضعف من الأحماض الكربوكسيلية وكذلك الفينولات أقوى من الكحولات الأليفاتية كحمض. وهذا يرجع الى أن الكحول والألكوكسيد أيون alkoxide ion كل منهما يمثل كتركيب منفرد كالتالى:

$$\underset{\text{alcohol}}{R\ddot{O}H} \rightleftharpoons \underset{\text{alkoxide ion}}{R\ddot{O}:^-} + H^+$$

بينما فى حالة الفينول والفينوكسيد فان الفينوكسيد أكثر ثباتا من تركيب الفينول وهذا يعزى الى عدم محلية الألكترونات فى حالة أيون الفينوكسيد delocalized بالأضافة الى عملية الـ Resonance فان ذلك يؤدى سهولة فصل البروتون الموجود فى الفينول.

بالأضافة الى ذلك فان اتصال الفينول بأحدى مجموعات Electron attracting مثل $-NO_2$, -X- أى المجموعات الساحبة فان ذلك يؤدى الى زيادة الحموضة للفينول وعلى الجانب الأخر فان اتصال الفينول بأحدى المجموعات الطاردة مثل $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ يؤدى الى قلة حموضتها.

الصرر الترددية المختلفة للفينول والفينوكسيد أيون.

(ب) تكوين الأستر : Ester formation :

الفينولات تتحول عادة الى استرات بتفاعلها مع كلوريد الحامض العضوى واذا سخنت الأسترات مع كلوريد الألومنيوم، فان مجموعة الأسيل تهاجر من الأكسوجين الفينولى الى الموضع Para أو Ortho فى الحلقة. ويؤدى ذلك الى انتاج مشتق الهيدروكسى كيتون hydroxy ketone (Phenolic ketones).

$$C_6H_5OH + CH_3COCl \rightarrow C_6H_5OCOCH_3 \xrightarrow[\text{heating}]{AlCl_3} \begin{cases} \xrightarrow{80} p\text{-}HOC_6H_4COCH_3 \\ \xrightarrow{120} o\text{-}HOC_6H_4COCH_3 \end{cases}$$

الأسبرين(Acetyl salicylic acid) يحصل عليه بتفاعل الأستلة لحمض السلساليك.

$$C_6H_5OH \xrightarrow{CH_3COCl} o\text{-}(OCOCH_3)C_6H_4COOH$$

Aspirin (الأسبرين)

(ج) تفاعلات الأستبدال:

تتم تفاعلات الأستبدال بصورة أسرع من مثيلتها التى تتم مع نواة البنزين ويحدث الأستبدال فى الوضع (O, P) وبهذه الطريقة يمكن تحضير حامض البكريك (٢، ٤، ٦) ترای نيتروفينول وذلك بمعاملة الفينول بحامض النيتريك المخفف.

HNO_3 OH O.nitrophenol → 2, 6-dinitrophenol → 2,4,6-trinitro phenol

HNO_3 P.nitrophenol → 2,4-dinitrophenol → 2,4,6-trinitro phenol

(د) تفاعل كولبى : Kolbe reaction

ويستخدم ذلك التفاعل فى تحضير الأحماض الفينولية.

معاملة أملاح الفينول مع ثانى أكسيد الكربون فان ذلك يؤدى الى أدخال مجموعة بواسطة أستبدالها بواسطة H ، ويؤدى ذلك الى انتاج حامض السلسليك.

OH $\xrightarrow{NaOH}$ ONa $\xrightarrow[125°, \text{ pressure}]{CO_2}$ COONa (Sodium salicylate) $\xrightarrow{H_2}$ COOH (Salicylic acid)

ميكانيكية التفاعل : Mechanism

$\ddot{O}^-$ ↔ O, H + $O=C=O$ → H, CO_2^- → OH, COO^-

(هـ) بتفاعل الفينول مع الفورمالدهيد بتفاعل تكثيف لتكوين راتنج الفينول فورمالدهيد.

OH OH OH
CH_2 CH_2
CH_2
OH

الأثيرات Ethers

تعتبر الأثيرات مشتقة من الكحولات باستبدال ذرة أيدروجين بمجموعة ألكيل

$$R\text{-}\ddot{O}H \longrightarrow R\text{-}\ddot{O}R$$

واذا كانت مجموعتى الألكيل متشابهتين سميت بالأثيرات البسيطة (المتناسقة) وصيغتها العامة (ROR أو Ar-O-Ar) أما اذا كانت مختلفة فتسمى بالأثيرات المختلطة (غير المتناسقة) وصيغتها العامة (R-O-R') أو (Ar-O-R).

وتسمى الأثيرات باسم الألكانات المكونة لها (Ar ، R) بكلمات منفصلة ثم تضاف كلمة أثير Ether. أما فى نظام IUPAC فتسمى الأثيرات (ROR) كمشتقات الكوكسى Alkoxy (RO) للألكانات.

$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$
أثير ثنائى الميثيل Dimethyl ether (أثير بسيط)
(ميثوكسى ميثان Methoxy methane)

$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$
ميثيل - ايثايل (أثير مختلط)
(ميثوكسى ايثان Methoxy ethane)

$(CH_3)_2\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}(CH_3)\text{-}CH\text{-}CH_3$
أيزوبروبايل بيوتايل (ثانوى) أثير
Isopropyl- secondary Butyl ether
(٢ أيزوبروبوكسى - بيوتان 2 isopropoxy butane)

أثير ثنائى الفينيل: $C_6H_5\text{-}O\text{-}C_6H_5$
Phenoxy benzene

أيثيل فينايل أثير : $C_6H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5$
(أيثوكسى بنزين : ethoxy benzene)

ويراعى اختيار أطول سلسلة من ذرات الكربون كأساس للألكانات.

طرق التحضير : Preparation of ethers

١- بنزع جزىء ماء مـن جزيئين مـن الكحولات بواسطة حـامض الكبريتيك المركـز علـى درجة ١٤٠°م. وهذه الطريقة تستخدم فـى حالـة الأثيرات البسيطة ولكـن اذا استخدمت فـى وجود كحولين مختلفين فانه يؤدى غالبا الى انتاج أو تكوين خليط من ثلاث أثيرات.

$$2\ CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل السابق على النحو التالى:

$$R\text{-}\ddot{O}\text{-}H + H^+ \longrightarrow R\text{-}\overset{+}{O}(H)\text{-}H \longrightarrow R^+ + H_2O$$

$$R^+ + R\text{-}\ddot{O}H \longrightarrow R\text{-}\overset{+}{O}(R)\text{-}H \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + H^+$$

وتختلف ميكانيكية تكوين الأثير بنزع الماء بين جزيئين من الكحول تبعا لنوع الكحول كما يلى:

(أ) بالنسبة للكحولات الأولى Primary alcohols ومثال ذلك كحول الـ butanol وتكون الميكانيكية فى هذه الحالة مـن نـوع SN^2 (bimolecular nucleophilic substitution) ويكون فيها الكحول هو النيكلوفيل المهاجم والماء هو المجموعة التاركه ولا يوجد هناك تعدل.

$$n\ C_3H_7CH_2\ddot{O}H + n\text{-}C_3H_7CH_2\text{-}\overset{+}{O}(H)\text{-}H \xrightarrow{-H_2O} n\ C_3H_7CH_2\overset{+}{O}(H)CH_2C_3H_7 \xrightarrow{-H^+} n\ C_3H_7CH_2\ddot{O}\text{-}CH_2C_3H_7$$

(ب) بالنسبة للكحولات الثالثية Tertiary alcohols فهى SN^1 (Uni-nucleophilic substitution)

$$(CH_3)_3C\ddot{O}H \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3\ C\text{-}\overset{+}{O}(H)\text{-}H \xrightarrow{Slow} (CH_3)_3C^+$$

$$(CH_3)_3C^+ \xrightarrow[Fast]{R\text{-}CH_2\text{-}\ddot{O}H} (CH_3)_3\text{-}C\text{-}\overset{+}{O}(H)\text{-}CH_2\text{-}R \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_3\text{-}C\text{-}\ddot{O}\text{-}CH_2R$$

كيف يمكن تحضير Propyl-tertiary butyl ether باستخدام الكحولات المناسبة مع شرح ميكانيكية التفاعل بالتفصيل؟

لا يستطيع $(CH_3)_3C^+$ أى شق الكاربنيوم الثالثى أن يتفاعل مع كحول ثالثى أيضا $(R)_3C-OH$ بسبب الأعاقة الفراغية Sterric effect الكبيرة ولكن يستطيع أن يتفاعل الكربنيوم الثالثى مع كحول أول كما هو موضح بأعلاه. أما بالنسبة للكحولات الثانية Secondary alcohols فأنها تستطيع أن تتفاعل بكلا الطريقتين.

وحمض الكبريتيك هنا كعامل ملامسة ويجب ألا تزيد درجة الحرارة عن ١٤٠°م حتى لا تتكون الألكينات بدلا من الأثيرات.

(٢) طريقة وليمسون : Williamson

وتتلخص فى تفاعل هاليدات الألكيل مع مشتق الصوديوم للكحول المناسب.

$$\overset{+}{Na}\ R\ddot{\underset{..}{O}}:^- + R{:}X \xrightarrow{SN2} R\text{-}\ddot{\underset{..}{O}}\text{-}R + \bar{X}\ Na^+$$

Sodium alkoxide + Halide alkyl

$X = Cl, Br, I$

$$RX + Na^{+}{:}\ddot{\underset{..}{O}}Ar \longrightarrow R\ddot{\underset{..}{O}}Ar + Na^+ X$$

(٣) من هاليدات الألكيل مع أكسيد الفضة الجاف:

$$2\,RX + Ag_2O \longrightarrow R\ddot{\underset{..}{O}}R + 2AgX$$

$$2\,CH_3CH_2Cl + Ag_2O \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\ddot{\underset{..}{O}}CH_2CH_3 + 2\,AgCl$$

الخواص الطبيعية :

تغلى الأثيرات فى درجة حرارة أقل من درجة غليان الكحولات المشابهة لها فى الوزن الجزىء فمثلا كحول الأيثايل يغلى عند درجة ٧٨°م بينما أثير ثنائى الميثيل فى درجة -٢٤°م ويرجع ذلك الى عدم تكوين رابطة هيدروجينية فى حالة الأثيرات. ويلاحظ أن البيوتانول العادى وأثير ثنائى الأيثايل يذوبان بنفس الدرجة فى الماء (٨ جم/١٠٠ جم من الماء) ويرجع ذلك الى احتمال تكوين رابطة هيدروجينية بين الماء والأثير مما يساعد لحد ما على ذوبان الأثير فى الماء بهذه النسبة البسيطة ويستعمل الأثير كمذيب لبعض المركبات العضوية وخاصة فى تفاعل جرينيارد.

الخواص الكيماوية :

(١) الأيثيرات قاعدية التفاعل بسبب وجود ازواج من الألكترونات الغير مرتبطة على درجة الأكسوجين R Ö R ولذا تكون ألأثيرات قابلة للأتحاد مع البروتونات مثل (القواعد) فتتكون مع أملاح الأكزونيوم Oxonium وتكون ثابتة فقط فى درجة الحرارة المنخفضة:

كلوريد ثنائى ميثيل الأكزونيوم : $[CH_3\text{-}\overset{H}{\underset{+}{\ddot{O}}}\text{-}CH_3]\ Cl$

Dimethyl oxonium chloride

(٢) تتفاعل الأثيرات مع حمض الأيدرويوديك والأيدروبروميك وتختلف نواتج التفاعل على حسب درجة الحرارة ففى حالة درجة الحرارة المنخفضة (الباردة) فانه ينتج كحول وهاليد ألكيل بينما فى حالة درجة الحرارة المرتفعة ينتج هاليد ألكيل.

فى درجة الحرارة المنخفضة :

$$R\text{-}O\text{-}R + HI \longrightarrow RI + ROH$$

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + HI \longrightarrow CH_3I + CH_3OH$$

فى درجة الحرارة المرتفعة :

$$ROR + 2\,HI \longrightarrow 2\,RI + H_2O$$

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + 2\,HI \longrightarrow 2\,CH_3I + H_2O$$

فى المثال التالى يوضح كيفية انكسار روابط الأثيرات بواسطة HI

(أ) الخطوة الأولى :

$$R\ddot{O}R' + HI \longrightarrow R\text{-}\overset{+}{\ddot{O}}\text{-}R' + I^-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad |\ H$$

$$\text{Base}_1 \quad \text{acid}_2 \quad \text{Acid}_1 \quad \text{Base}_2$$

(ب) الخطوة الثانية : Nucleophilic substitution

الأحلال النيكلوفيللى يتم بواسطة (SN^2) اذا كان مجموعتى الألكيل عبارة عن شقوق أولية.

$$I^- + R\text{-}\overset{H}{\underset{+}{\ddot{O}}}\text{-}R' \xrightarrow{\text{Slow}} RI + H\ddot{O}\text{-}R' \quad (R, R'\ 1°)$$

الخطوة الثانية تتم بواسطة (SN^1) اذا كان أحدى مجموعتى الألكيل (R or R') عبارة عن مجموعة ثالثة كالتالى :

$$R\text{-}\overset{H}{\underset{+}{\ddot{O}}}\text{-}R' \xrightarrow{\text{Slow}} R^+ + R'\ddot{O}H \quad (R \text{ is } 3°)$$

الخطوة الثالثة :

$$R^+ + I^- \longrightarrow RI \quad (SN^1)$$

(٣) تتفاعل الأثيرات مع خامس كلوريد الفوسفور وينتج عن ذلك هاليد ألكيل.

$$ROR_1 + PCl_5 \longrightarrow RCl + R_1Cl + POCl_3$$

(٤) تتكون فوق الأكسيد Peroxides عند تعرض الثيرات للجو فى وجود الضوء.

$$ROR + O \longrightarrow ROOR$$

ميكانيكية التفاعل :

$$RCH_2\ddot{O}CH_2\text{-}R + \cdot\ddot{O}\text{-}\ddot{O}\cdot \longrightarrow R\text{-}\dot{C}HOCH_2R + H\text{-}\ddot{O}\text{-}\ddot{O}:$$

خطوة الأبتداء

$$\cdot\ddot{O}\text{-}\ddot{O}\cdot + R\dot{C}H\text{-}O\text{-}CH_2R \longrightarrow R\text{-}\overset{OO^\cdot}{CH}\text{-}O\text{-}CH_2R$$

$$R\text{-}\overset{OO^\cdot}{CH}\text{-}O\text{-}CH_2R + R\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2R \longrightarrow R\text{-}\overset{OOH}{CH}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R + R\text{-}\dot{C}H\text{-}O\text{-}CH_2R$$

(يقوم بمهاجمة جزىء جديد وهكذا يصبح التفاعل تسلسلى

[chain reactions] ولذلك يطلق على هذه الخطوة خطوة التوالى .

ومن الجدير بالذكر أن هذه المركبات اذا وجدت ولو بكميات بسيطة قد تتركز وقد تسبب انفجارا عند تقطير الأثير.

Aldehydes and ketones الألدهيدات والكيتونات

مركبات الألدهيدات والكيتونات تحتوى على مجموعة كربونيلية ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) وهذه المجموعة تتصل بمجموعة أو مجموعتين R أو Ar.

وتحتوى الألدهيدات على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل مرتبطة بمجموعة الكربونيل أما الكيتونات فتحتوى على مجموعات R أو Ar فقط على مجموعة الكربونيل.

R₂C=O — Ketone

RHC=O — Aldhyde

$R_2C=O$ Ketone

$RHC=O$ Aldhyde

التسمية :

لتسمية الألدهيدات طبقا لـ IUPAC يضاف المقطع "ال" "al" الى أسم الألكان المناظر فمثلا الألدهيد المشتق من الميثان يسمى ميثانال والمشتق من الأيثان يسمى ايثانال وفى حالة الكيتونات يضاف المقطع النهائى "one" ثم ترقم السلسلة الكربونية وفى الألدهيدات يبدأ الترقيم من المجموعة الألدهيدية.

ويلاحظ وجود أسماء شائعة مثل الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وتشتق من أسم الحامض المناظر حيث بالأكسدة يعطى الميثانال حامض الفورميك ومنها اشتق اسم الفورمالدهيد وكذلك الأيثانال يعطى حامض الأسيتيك ومنها اشتق اسم الأستالدهيد.

أمثلة للألدهيدات :

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
Methanal "Formaldehyde"

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
Ethanal "Acetaldehyde"

$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
Propanal "Propionaldehyde"

$(CH_3)_2CH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
3-Methyl butanal

CH_3-CH_2-C(CH3)=CH2-CH2-C(CH3)=CH-CHO

$$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH-CHO$$

3, 6-Dimethyl, 2, 5-Octa diene-1-al

أمثلة للكيتونات :

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2-butanone "Methyl ethyl ketone"

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$$

3-pentanone "Diethyl ketone"

$$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$$

2, 5 Dimethyl hexane-3-one

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

Pentane-2, 4-Dione

طرق التحضير Preparation :

١- من الكحولات :

(أ) بأكسدة الكحولات : تتأكسد الكحولات الأولى فتعطى ألدهيدات بينما الكحولات الثانية تعطى كيتونات ويستعمل للأكسدة مخلوط من بيكرومات البوتاسيوم وحمض الكبريتيك المخفف على درجة حرارة ٥٠°م.

$$RCH_2OH \xrightarrow{(O)} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$R-CH_2-\overset{OH}{CH}-CH_2R \longrightarrow R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-R$$

ويلاحظ أن الألدهيدات الناتجة من الأكسدة ممكن تتأكسد الى الأحماض العضوية المقابلة بسهولة ولكن نظرا لأن درجة غليان الألدهيدات منخفضة فانه ممكن فصلها بالتقطير قبل أن تتأكسد أما فى حالة الكيتونات فأنها أقل تعرضا للأكسدة.

(ب) نزع ذرات الهيدروجين Dehydrogenation : بامرار بخار الكحول على معدن النحاس المسخن فيفقد الكحول الأيدروجين ويتحول الى ألدهيد فى حالة الكحول الأول وكيتونات فى حالة الكحول الثانى.

$$R\text{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2]{Cu} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

$$R\text{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}\text{-}R \xrightarrow[-H_2]{Cu} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R$$

(ج) أكسدة الكحولات الثانوية بواسطة Aluminum tertiary butoxide : ويتم ذلك فى وجود الأسيتون وتتحول الى كيتونات وتستخدم هذه الطريقة فى تحضير الكيتونات الغير مشبعة حيث أنها فى حالة استخدامها فان الروابط الزوجية لا تتأثر بالجوهر الكشاف.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CHOH + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}O \xrightarrow{[(CH_3)_3CO^-]Al^{+++}} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}O + \begin{matrix} CH_3 \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

٢- من الأحماض العضوية :

(أ) بتسخين أملاح الكالسيوم أو الباريوم أو المنجنيز أو بامرار بخار الحامض العضوى فى أنبوبة جافة تحتوى على أكسيد المعدن.

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O \\ CH_3\text{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}\text{-}O \end{matrix}\!\!>Ca^{++} \xrightarrow{Heat} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 + CaCO_3$$

$$\begin{matrix} R\text{-}COOH \\ + \\ R'\text{-}COOH \end{matrix} \xrightarrow{MnO + \Delta} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R + R'\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R + R'\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R' + MnCO_3$$

(ب) ويمكن أيضا باستخدام هذه الطريقة الحصول على الألدهيدات وذلك بتسخين الأملاح المذكورة مع فورمات كالسيوم أو بخار الحامض العضوى مع حمض الفورميك على المعدن المسخن كما تستخدم أيضا الطريقة فى تحضير الكيتونات الحلقية من الأحماض ثنائية الكربوكسيل.

$$(R\text{-}COO)_2Ca + (H\text{-}COO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} RCHO + R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R + H\text{-}CHO + CaCO_3$$

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ \text{Adipic acid} \end{matrix} \xrightarrow[\Delta]{CaO} \begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2 \searrow \\ | \qquad\qquad C{=}O \\ CH_2\text{-}CH_2 \nearrow \\ \text{Cyclopentanone} \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

(ج) باستخدام تفاعل Rosenmund :

وفى هذا التفاعل يتم اختزال هاليد الأسيل بواسطة الهيدروجين باستعمال عامل لمسى مناسب وينتج الألدهيدات.

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \xrightarrow{H_2/pd} RCHO + HCl$$

$$Ar\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \xrightarrow{H_2/pd} Ar\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + HCl$$

وممكن أيضا باستخدام Lithum aluminum tritertiary butoxyhydride الحصول على الألدهيدات من هاليدات الأسيل.

$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl + LiAl[(CH_3)_3\text{-}C\text{-}O]_3H \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + LiCl + Al[(CH_3)_3CO]_3$$

٣- بالتحليل المائى للمشتقات ثنائية الهالوجين على ذرة كربون واحدة.

$$RCH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl_2 \xrightarrow{KOH/H_2O} RCH_2\text{———}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CCl_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{KOH/H_2O} RCH_2\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$

٤- من الألكينات بتحليلها باستخدام الأوزون.

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R \xrightarrow{O_3} RCHO + OHCR + H_2O_2$$

$$(R)(R)C{=}C(CH_3)(CH_2\text{-}R) \xrightarrow{O_3} (R)(R)C{=}O + O{=}C(CH_3)(CH_2\text{-}R) + H_2O_2$$

٥- من الألكاينات بتحليلها مائيا فى وجود أملاح الزئبقيك:

ويعطى الأسيتلين الأسيتالدهيد وهذه الطريقة مستخدمة فى الصناعة أما باقى الأسيتلينات فتعطى كيتونات.

$$\underset{\text{Acetylene}}{CH{\equiv}CH} + H_2O \xrightarrow{Hg^{++}/H_2SO_4} \underset{\text{Vinyl alcohol}}{CH_2{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}H} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Acetyldehyde}}{CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H}$$

$$\underset{\text{Methyl acetylene}}{CH_3\text{-}CH{\equiv}CH} + H_2O \xrightarrow{Hg^{++}/H_2SO_4} \underset{\text{acetone}}{CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3}$$

٦- تفاعل Stephen :

لتحويل النتريلات الى ألدهيدات : تعامل سيانيدات الألكيل فى الأثير بمخلوط من كلوريد القصديروز وحمض الأيدروكلوريك فيتكون المركب Iminochloride الذى يتحلل مائيا ويتكون ألدهيد.

$$RC{\equiv}N + SnCl_2 + HCl \xrightarrow{Ether} RCH{=}NH\,.\,HCl$$

$$RCH{=}NH\,.\,HCl \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{(aldehyde)}}{RCHO} + NH_4Cl$$

٧- التحضير بواسطة Organo cadimum compounds :

وفى هذا التفاعل يتفاعل مركب جرينيارد Grignard مع كلوريد الكادميوم لأنتاج المركب العضوى الكادميومى الذى يتفاعل مع حمض الأسيل لينتج الكيتون.

$$2\ R'MgX \xrightarrow[Ether]{CdCl_2} R'_2Cd$$

$$R'_2Cd + \begin{matrix} 2\ R\text{-}CO\text{-}Cl \\ or \\ 2\ Ar\text{-}CO\text{-}Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} 2\ R\text{-}CO\text{-}R' \\ or \\ 2\ Ar\text{-}CO\text{-}R' \end{matrix} + CdCl_2$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}MgBr \xrightarrow[Ether]{CdCl_2} (CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2Cd$$

$$\xrightarrow[Ether]{2\ CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CO\text{-}Cl} 2\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$$

n-butyl-isopropyl ketone (or 2 methyl-3-heptanone)

٨- تفاعل جاترمان - كوخ : Gatterman - Koch aldehyde synthesis

ممكن تحضير البنزالدهيد ϕ-CHO بتفاعل كربون مونوكسيد وحمض يدكل فى وجود كلوريد الألومنيوم مع البنزين.

$$C_6H_6 + \overset{O}{\overset{\|}{C}} + HCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}CHO + HCl$$

الميكانيكية :

$$\overset{O}{\overset{\|}{C}} + HCl + AlCl_3 \longrightarrow (H\text{-}\overset{+}{C}{=}O \leftrightarrow H\text{-}C{\equiv}\overset{+}{O}) + AlCl_4^-$$

$$(H\text{-}\overset{+}{C}{=}O) + C_6H_6 \longrightarrow \overset{+}{C_6H_5}(H)(CHO) \xrightarrow{AlCl_4} C_6H_5CHO + HCl + AlCl_3$$

تفاعلات الألدهيدات والكيتونات :

فى مجموعة الكربونيل تتصل ذرة الكربون بالذرات أو المجاميع المحيطة بها بثلاث روابط من نوع δ سيجما. والرابطة الرابعة من من نوع π. وبما أن الأكسوجين أكثر كهروسالبية من الكربون فيعمل على جذب الألكترونات تجاه الأكسوجين ($-\delta$) ونقل الكثافة الألكترونية على الكربون ($+\delta$). ويؤخذ أيضا فى الأعتبار تأثير مجاميع الألكيل المحيطة

بكربون الكربونيل وعلى ذلك يمكن مهاجمة ذرة كربون الكربونيل بجوهر نيكليوفيللى Nucleophilic reagent وتحدث تفاعلات الأضافة أى Nucleophilic addition.

كذلك نتيجة لسالبية الأكسوجين فان ذرة الأيدروجين المتصلة بذرة الكربون المجاور للكربونيل (الأيدروجين فى الوضع α) تكون قابلة للتفاعل ويمكن أن تنفصل وذلك نتيجة لجذب الألكترونات بواسطة الأكسوجين وعوامل أخرى.

```
  \ H  H
  - C - C - C=O
    B  H
       α
```

وبناء على ذلك يمكن تقسيم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات الى ثلاثة أقسام رئيسية:

أولا : تفاعلات الأضافة. ثانيا : تفاعلات استبدال الأكسوجين وفقد جزىء ماء.

ثالثا : تفاعلات خاصة باستبدال الأيدروجين الذى فى الوضع α بالنسبة للكربونيل.

أولا : تفاعلات الأضافة:

١- التفاعل مع سيانيد الهيدروجين :

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع سيانيد الهيدروجين ويتكون سيانوهيدرين Cyanohydrin وبتحليل المركب الناتج مائيا (بواسطة حامض معدنى مخفف) يعطى مجموعة COOH.

$$\underset{\bar{:}C{\equiv}N:}{\overset{\delta+\ \ \delta-}{>C{=}O:}} \longrightarrow >C\begin{matrix}\ddot{O}:^{-}\\ CN\end{matrix} \xrightarrow{H^+} >C\begin{matrix}OH\\ CN\end{matrix}$$

Cyanohydrin

والتفاعل السابق يعرف بتفاعل كليانى Kiliani reaction.

$$\underset{\delta+}{CH_3\text{-}\overset{\overset{\delta-}{O}}{C}\text{-}H} \xrightarrow{:\bar{C}N} CH_3\text{-}\underset{CN}{\overset{:\ddot{O}:^{-}}{C}}\text{-}H \xrightarrow{H^+} CH_3\text{-}\underset{CN}{\overset{:\ddot{O}H}{C}}\text{-}H$$

acetaldehyde cyanohydrin

$$CH_3\text{-}\overset{O}{C}\text{-}CH_3 \xrightarrow{:\bar{C}N} CH_3\text{-}\underset{CN}{\overset{:\ddot{O}:^{-}}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3\text{-}\underset{CN}{\overset{:\ddot{O}H}{C}}\text{-}CH_3$$

Acetone cyanohydrin

٢- اضافة بيكبريتيت الصوديوم :

$$>C=O + HSO_3Na \longrightarrow >C(OH)(SO_3^-Na^+)$$

ميكانيكية التفاعل :

$$>C=O + :\ddot{S}(=O)(OH)\ddot{O}:^- Na^+ \longrightarrow >C(\ddot{O}:^-)-\overset{+}{S}(=O)(OH)\ddot{O}:^- \xrightarrow[\text{Proton transfer}]{-H^+ / H^+} >C(\ddot{O}H)(SO_3^-\ Na^+)$$

(مركب البيكبرتيت) ينفصل ذلك على صورة بللورات ولذلك يستخدم هذا التفاعل فى تنقية بعض الألدهيدات والكيتونات.

٣- التفاعل مع مركب جرينيارد Grignard reaction

يستخدم ذلك التفاعل فى تحضير الكحولات.

أ- مع الفورمالدهيد يعطى كحول أول :

$$H-\overset{\delta-}{\underset{\delta+}{C}}(=O)-H + \overset{\delta-}{R}\overset{\delta+}{MgX} \longrightarrow H-C(OMgX)(R)-H \xrightarrow{H_2O} H-C(OH)(R)-H + XMg-OH$$

ب- مع باقى الألدهيدات تعطى كحولات ثانية.

$$R-\overset{\delta+}{C}(=O^{\delta-})-H + \overset{\delta-}{R}\overset{\delta+}{MgX} \longrightarrow R-C(OMgX)(R)-H \xrightarrow{H_2O} R-C(OH)(R)-H + XMg-OH$$

ج- مع الكيتونات يعطى كحولات ثالثة.

$$R-\overset{\delta+}{C}(=O^{\delta-})-R + \overset{\delta-}{R'}\overset{\delta+}{MgX} \longrightarrow R-C(OMgX)(R')-R \xrightarrow{H_2O} R-C(OH)(R')-R + XMg-OH$$

٤- الأختزال:

يمكن اعتبار عملية الأختزال هنا عملية اضافة هيدروجين ويتم الأختزال بالطرق الأتية.

(أ) تختزل الألدهيدات والكيتونات بالأيدروجين فى وجود عامل لمسى مثل النيكل المجزء (Raney Ni) أو باستخدام الأيدروجين النشوء أهمها ليثيوم هيدريد $LiAlH_4$ أو صوديوم بورهيدريد $NaBH_4$ (وفى هذه الحالة يمكن الحصول على الكحولات الغير مشبعة حيث أن الهيدريدات لا تختزل الروابط الزوجية).

$$RCHO + H_2 \longrightarrow RCH_2OH \quad \text{كحول أول}$$
$$R\text{-}CO\text{-}R + H_2 \longrightarrow RCHOH\text{-}R \quad \text{كحول ثانى}$$

(ب) الأختزال بواسطة Aluminum isopropoxide أيزوبروبوكسيد ألومنيوم وميزة هذه الطريقة لا تؤثر على الرابطة الزوجية أو مجموعة النترو $[(CH_3)_2\text{-}CO\text{-}H^-)Al^{+++}]$.

(ج) تختزل مجموعة الكربونيل مباشرة الى مجموعة ميثيلين بطريقة كليمنسن Clemonson باستعمال مملغم الزنك وحمض يدكل.

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R \xrightarrow{Zn\text{-}Hg/HCl} R\text{-}CH_2\text{-}R + H_2O$$

$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{Zn\text{-}Hg/HCl} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

ثانيا : تفاعلات استبدال الأوكسجين:

١- التكثيف مع مشتقات الأمونيا Condensation with ammonia derivatives

تتفاعل مجموعة الكربونيل مع عديد من مشتقات الأمونيا لتعطى نواتج تكثيف مشتملة على رابطة زوجية بين كربون - نيتروجين.

$$>C=O + H_2\text{-}\ddot{N}\text{-}A \xrightarrow{-H_2O} >C=N\text{-}A$$

oxime

$$[-A = -OH,\ -NH_2,\quad -NH\text{-}C_6H_5\ ,\ \text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2]$$

ويمكن تفسير ميكانيكية التفاعل فى الخطوات التالية:

$$>C^{\delta+}=O^{\delta-} + :NH_2\text{-}A \xrightarrow{\text{Nucleophilic attack}} >C(O^-)\text{-}N^+H_2\text{-}A \xrightarrow[\text{proton transfer}]{-H^+,\ +H^+} >C(OH)\text{-}NH\text{-}A \xrightarrow[(-H_2O)]{-H^+,\ OH} >C=\ddot{N}\text{-}A$$

Nucleophilic attack

ويلاحظ أن هذا التفاعل حساس الى تأثير كل من القلوى والحمض حيث أن أيون الهيدروكسيل وكذلك البروتونات تعوق التفاعل كما يلى:

$$HO^- + H\text{-}O\text{-}NH_2 \rightleftharpoons HOH + {}^-:\ddot{O}\text{-}\ddot{N}H \underset{}{\xrightleftharpoons{-H^+,\ +H^+}} HO\text{-}\ddot{N}^-\text{-}H$$

أمثلة :

1- $CH_3\text{-}CHO + H_2N\text{-}OH \longrightarrow CH_3\text{-}CH=N\text{-}OH + H_2O$

Acetaldehyde → Acetaldoxime

$$(CH_3)_2C=O + H_2N\text{-}OH \longrightarrow (CH_3)_2C=N\text{-}OH + H_2O$$

Acetone → Acetoxime

ويتحلل الأوكسيم الى الألدهيد أو الكيتون وهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد بالمعاملة بحمض يدشن.

2- $(CH_3)_2C=O + H_2N\text{-}NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C=N\text{-}NH_2$

acetone hydrazone

$$CH_3\text{-}CH=O + H_2N\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH=N\text{-}NH_2$$

Acetaldehyde hydrazone

واذا سخن الهيدرازون الناتج مع أيدروكسيد الصوديوم أو أثيوكسيد الصوديوم ينتج ألكان.

$$R\text{-}CH=N\text{-}NH_2 \xrightarrow{NaOH} R\text{-}CH_3 + N_2 + H_2O$$

ويعرف هذا التفاعل بتفاعل Wolf-Kischner وأهمية هذه المركبات تحضير مركبات صلبة يمكن تنقيتها مثل الفينيل هيدرازون.

(ب) تفاعل خامس كلوريد الفوسفور :

وينتج هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين وهذه المركبات مهمة فى تحضير الألكاينات

$$R\text{-}\overset{H}{\underset{|}{C}}{=}O + PCl_5 \longrightarrow RCHCl_2 + POCl_3$$

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R + PCl_5 \longrightarrow R\text{-}CCl_2\text{-}R + POCl_3$$

(ج) التفاعل مع الكحولات :

يتحد جزيئان من الكحول مع جزىء واحد ألدهيد لتكوين الأسيتال ويتم التفاعل على خطوتين فيتفاعل أولا جزىء واحد من الكحول مع جزىء واحد من الألدهيد ليعطى الهيمى أسيتال والتفاعل هنا بالأضافة ثم يتفاعل جزىء أخر من الكحول مع الهيمى أسيتال مع نزع جزىء ماء ويتكون الأسيتال.

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + ROH \underset{\text{جاف كعامل لمسى}}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Hemiacetal}}{R\text{-}\overset{OH}{\underset{OR}{C}}\text{-}H} \underset{ROH}{\overset{-HOH}{\longrightarrow}} R\text{-}\overset{OR}{\underset{OR}{C}}\text{-}H$$

Hemiacetal + ROH

الميكانيكية :

$$\text{I- } R\text{-}\overset{H}{C}{=}O \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} R\text{-}\overset{H}{\underset{+}{C}}\text{-}OH \overset{R'\ddot{O}H}{\rightleftharpoons} R\text{-}\overset{H}{\underset{H\text{-}\overset{+}{O}\text{-}R'}{C}}\text{-}OH \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [R\text{-}\overset{H}{\underset{OR'}{C}}\text{-}OH]$$

Hemiacetal I

$$\underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}}$$

$$R\text{-}\overset{H}{\underset{OR'}{C}}\text{-}\overset{H}{\overset{+}{O}}H$$

II- $R-\underset{OR'}{\overset{H\ \ H}{C}}-\overset{+}{O}-H \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} R-\underset{:OR'}{\overset{H}{C}}+ \longleftrightarrow R-\underset{+OR'}{\overset{H}{C}} \xrightarrow{R'OH} R-\underset{OR'}{\overset{H\ \ H}{C}}-O-R' \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} R-\underset{OR'}{\overset{H}{C}}-OR'$

Acetal

وهذه المركبات عبارة عن Diether ولا تتأثر هذه المركبات بالقلويات بعكس الألدهيدات التى تتأثر بها لذلك يستخدم تلك التفاعل لحماية مجموعات الألدهيد من القلويات والعوامل المؤكسدة ثم يحصل على الألدهيد ثانية بمعاملة الأسيتال بالأحماض.

$CH_3-\overset{H}{C}=O + 2\ R'OH \xleftarrow{HCl} CH_3-\underset{O-C_2H_5}{\overset{H}{C}}-OC_2H_5$

Acetal 1, 1 diethoxyethane

ثالثا : تفاعل الأيدروجين فى الوضع ألفا(α) بالنسبة للكربونيل:

١- **التكثيف الألدولى** Aldol condensation

تحت التأثير القاعدى تتحد الألدهيدات المحتوية على أيدروجين فى الوضع ألفا α - Hydraogen ويعتبر ذلك التفاعل تفاعل أضافة ذاتى Self-addition فمثلا يتحد الأسيتالدهيد ويعطى B-hydroxy butaraldehyde (بيتا هيدروكسى بيوتانال) عندما يسخن فى وجود محلول مائى من الصودا الكاوية.

$CH_3-\underset{H}{\overset{O}{C}} + H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-CHO \xrightarrow[Heat]{NaOH} CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2-CHO$

α بيتا هيدروكسى بيوتانال (ألدول Aldol)

ويسمى هذا التفاعل بالتكثيف الألدولى لأحتواء الجزىء على ألدهيد وكحول.

Aldol condensation (aldehyde-alcohol)

$CH_3-CH_2-\overset{O}{C}-H + H-\underset{CH_3}{CH}-CHO \xrightarrow[\Delta]{NaOH} CH_3-CH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{CH_3}{CH}-CHO$

كذلك قد يحدث ذلك التفاعل بين جزيئات الكيتونات المحتوية على α- Hydrogen فمثلا تحت تأثير هيدروكسيد الباريوم يعطى الأسيتون مركب داى أسيتون الكحول Diacetone alcohol.

$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 + H\text{-}\underset{H}{\overset{\alpha H}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Heat}]{Ba(OH)_2} CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}\text{-}CH_2\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$

Diacetone alcohol

ميكانيكية التفاعل Mechanism:

$$\text{I-}\quad HO^- + H\text{-}CH_2\text{-}CHO \rightleftharpoons H\text{-}OH + {}^-:CH_2\text{-}CHO$$

Carbanion كربانيون

$$\text{II-}\quad CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H \quad {}^-:CH_2\text{-}CHO \rightleftharpoons CH_3\text{-}\underset{H}{\overset{:\ddot{O}:^-}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

$$\text{III-}\quad CH_3\text{-}\underset{H}{\overset{:\ddot{O}:^-}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CHO + H\text{-}OH \rightleftharpoons CH_3\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CHO + :\ddot{O}H^-$$

ويلاحظ فى ذلك التفاعل أن القاعدة ساعدت على ازالة البروتون (α-hydrogen) معطية كاربينون باحث عن الشحنة الموجبة strongly nucleophilic carbanion والذى بدوره يقوم بمهاجمة كربونيل ثانية من جزىء أخر معطيا مركب من نوع alkoxide الكوكسيد والذى يقوم باستقبال بروتون (من الماء) معطيا مركب الألدول.

ومركبات الألدول المتكونة يمكن نزع الماء منها بسهولة Dehydration وذلك بمعاملتها بالأحماض المخففة مثل حمض يدكل.

$$CH_3\text{-}\overset{OH}{CH}\text{-}\overset{H}{CH}\text{-}\underset{H}{C}\text{=}O \xrightarrow{-H_2O} CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}\overset{H}{C}\text{=}O$$

(2-Butanal)

ويمكن باختزال الألدهيد الغير مشبع أن ينتج كحول مشبع أو كحول غير مشبع حسب طريقة الأختزال.

$$CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow{+H_2\ Ni} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \text{ (Butanol)}$$

$$CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_2OH \text{ (2-Butene-1-ol)}$$

ويرجع النشاط الخاص بمجموعة الأيدروجين فى الوضع ألفا α-hydrogen الى عاملين هما:

أ- التأثير الساحب للألكترونات الخاص بمجموعة الكربونيل مما يقلل الكثافة الألكترونية electron deficiency (δ^+) على ذرة الأيدروجين فى الوضع ألفا مما يسهل عملية أنفصالها تحت التأثير القلوى.

R----C(H)(H)-->-CHO

[التأثير الساحب لمجموعة الكربونيل]

–I effect of carbonyl group

ب- أما العامل الثانى والأكثر أهميه مبنى على أساس مقدرة مجموعة الكربونيل لتثبيت الكاربنيون ويرجع ذلك الى حدوث التردد Resonance الحادث بين الكترونات مجموعة الكربونيل وذرة الكربون المجاورة أى electron delocalisation كما هو موضح بالمعادلات التالية.

R-C(H)(H)-C(H)=Ö: $\xrightarrow{-H^+}$ [R-C̈(H)-C(H)=Ö: ↔ R-C(H)=C(H)-Ö:⁻] equivolent to R-C(H)-C(H)-O: (δ^- δ^-) أكثر ثباتا

R-C̈H-CHO

non stabilished carbonion غير ثابت

٢- تفاعل كانيزارو Cannizzaro reaction :

ينجح هذا التفاعل مع الألدهيدات الغير محتوية على ألفا هيدروجين فمثلا الفورمالدهيد H-CO-H والمركبات الأخرى الأليفاتية والتى لها التركيب العام R3C-CO-H ، والبنزالدهيد C6H5-CO-H وكذلك المركبات العطرية ArCHO aryl aldehyde - لايمكنها أن يحدث لها التكثيف الألدولى. وهذه المركبات عندما تعامل بقلوى مركز على البارد فان نصف الألدهيد يختزل الى كحول أول على حساب النصف الأخر الذى يتأكسد معطيا أنيون الكربوكسيلات Carboxylate acid onion ويعرف ذلك بتفاعل كانيزارو.

$$2\,RCHO + NaOH \rightleftharpoons RCO\bar{O}\overset{+}{Na} + RCH_2OH$$

ميكانيكية التفاعل Mechanism:

I R-C(=O)-H + :Ö:H⁻ ⇌ R-C(O⁻)(H)-OH

Aldehyde hydroxide

II R-C(O⁻)(H)-OH + R-C(=O)-H ⟶ R-C(=O)-OH + H-C(R)(H)-O⁻

alkoxide ion

III +H⁺, -H⁺

R-C(=O)-O⁻ + H2C(R)-OH

caroxylate onion . alcohol

تخرج على صورة ايون هيدريد (H^-)

ظاهرة الـ Tautomerism

الصورة الألدهيدية والكيتونية للألدهيدات والكيتونات غالبا ما تكون فى حالة أتزان مع صورتها الأينولية والأتزان عادة ما يكون فى صالح الصورة الألدهيدية والكيتونية وتسمى الصور الأخرى enol form نتيجة وجود الرابطة الزوجية ومجموعة الكحول وهذه العملية تعرف باسم Keto-enol form وظاهرة الـ Tautomerism يمثلها رمزين كيميائين أو أكثر وتوجد اتزان بين الرمزين ويحدث انتقال لبروتون الهيدروجين من ذرة الى أخرى داخل الجزىء وكذلك انتقال للرابطة الثنائية من مكان الى أخر.

ويمكن توضيح ذلك كالتالى:

$$H_2C{=}C(H){-}OH \rightleftharpoons H{-}C(H)(H){-}C(H){=}O$$

enol form — الصورة الألدهيدية

$$H_2C{=}C(OH){-}C(H)(H){-}H \rightleftharpoons H_3C{-}C(=O){-}C(H)(H){-}H$$

enol form — الصورة الكيتونية

ويحدث هذا النظام فى الألدهيدات والكيتونات المحتوية على هيدروجين فى الوضع ألفا بالنسبة لمجموعة الكربونيل.

تفاعل البنزوين Benzoin condensation

عملية التكثيف الخاصة بجزيئين من البنزالدهيد فى وجود الوسط القلوى المائى الكحولى وكذلك أيون السيانيد المعدنى **aqueous alcoholic-alkali cyanide** يعرف باسم تكثيف البنزوين Benzoin condensation

$$C_6H_5{-}C(=O){-}H + H{-}C(=O){-}C_6H_5 \xrightarrow[NaCN]{aq'-alc.} C_6H_5{-}C(=O){-}C(OH)(H){-}C_6H_5$$

Benzaldehyde — Benzoin

ويمكن توضيح ميكانيكية هذا التفاعل كالتالى:

I $$C_6H_5{-}C(=O){-}H + \bar{C}N \rightleftharpoons C_6H_5{-}C(:\ddot{O}:^-)(H){-}CN$$

II $$C_6H_5{-}C(:\ddot{O}:^-)(H){-}CN \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} C_6H_5{-}C(OH)(H){-}CN$$

Cyanohydrin

III $$C_6H_5{-}C(OH)(H){-}CN \overset{\bar{C}N}{\rightleftharpoons} C_6H_5{-}\bar{C}(OH){-}CN + HCN$$

IV $C_6H_5\text{-}\underset{CN}{\overset{OH}{C}}:^{-} + \underset{H}{\overset{O}{C}}\text{-}C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}\underset{CN}{\overset{OH}{C}}\text{-}\underset{H}{\overset{O^-}{C}}\text{-}C_6H_5$

V $C_6H_5\text{-}\underset{CN}{\overset{OH}{C}}\text{-}\underset{H}{\overset{O^-}{C}}\text{-}C_6H_5 \xrightleftharpoons{+H^+,\ -H^+} C_6H_5\text{-}\underset{CN}{\overset{O^-}{C}}\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{-}C_6H_5$

VI $C_6H_5\text{-}\underset{CN}{\overset{O^-}{C}}\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{-}C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}\overset{O}{C}\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{-}C_6H_5 + \bar{C}N$

ويلاحظ أن أيون السيانيد أيون تخصصى Specific catalyst فى تفاعلات تكثيف البنزوين ويرجع ذلك الى أنه عند مهاجمة أيون السيانيد لمجموعة الألدهيد فأنها تمنح الصفة الحامضية للهيدروجين الألدهيدى aldehydic hydrogen بينما عند مهاجمة المجموعة الألدهيدية بواسطة أيون $\bar{O}H$: أو $R\bar{O}$: فأنها لا تعطى الصفة الحامضية للهيدروجين الألدهيدى وكذلك عملية التردد Resonance التى تثبت الأنيون الناتج بعد خروج البروتون (ذرة الهيدروجين تاركة الزوج الألكترونى) لا تحدث.

$$C_6H_5\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{-}C\equiv N: \rightleftharpoons [\,C_6H_5\text{-}\underset{OH}{\bar{C}}\text{-}C\equiv N: \longleftrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{OH}{C}=C=\bar{N}:\,]$$

هذه الصورة الترددية تساعد حدوث التفاعل.

بلمرة الألدهيدات :

يتجمع الفورمالدهيد H-CHO ويكون $(CH_2O)_3$ أى يتجمع ثلاثة جزيئات منه مكونا المركب Trioxane كذلك تتجمع عدة جزيئات من الفورمالدهيد ليكون المركب بارافورمالدهيد Paraformaldehyde.

$$(\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})_n$$

كذلك فتتجمع ثلاثة جزيئات من الأسيتالدهيد CH_3-CHO لتكوين بارالدهيد paraldehyde وهو سائل يغلى على درجة ١٢٥°م ويمكن تحلله الى الأسيتالدهيد وذلك بتسخينه فى وسط حامضى.

Trioxane

Paraldehyde